

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARTA ELIANE DOUMER

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM BIOCARVÕES E
SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS: IMPLICAÇÕES PARA SEU USO NA
GESTÃO DE ÁGUAS E SOLOS CONTAMINADOS**

CURITIBA

2016

MARTA ELIANE DOUMER

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM BIOCARVÕES E
SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS: IMPLICAÇÕES PARA SEU USO NA
GESTÃO DE ÁGUAS E SOLOS CONTAMINADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial na obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Coorientador: Prof. Dr. Miquel Joan Vidal Espinar

CURITIBA

2016

D738s

Doumer, Marta Eliane

Sorção e dessorção de espécies metálicas em biocarvões e subprodutos industriais: implicações para seu uso na gestão de águas e solos contaminados / Marta Eliane Doumer. – Curitiba, 2016.
123 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Antonio Salvio Mangrich – Co-orientador: Miquel Joan Vidal Espinar.

Bibliografia: p. 109-119.

1. Biocarvão. 2. Carvão – pesquisa. 3. Contaminação do solo. 4. Remediação do solo. 5. Lixiviação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mangrich, Antonio Salvio. III. Espinar, Miquel Joan Vidal. IV. Título.

CDD: 543


TERMO DE APROVAÇÃO

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM
BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS: IMPLICAÇÕES
PARA SEU USO NA GESTÃO DE ÁGUAS E SOLOS CONTAMINADOS**

por

MARTA ELIANE DOUMER

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Dimas Agostinho Silva
Dep. de Engenharia Florestal - UFPR


Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão
Dep. de Química – UFS
Prof.ª Dr.ª Izabel Cristina Riegel Vidotti
Dep. de Química – UFPR
Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de fevereiro de 2016.

À minha família pelo apoio e incentivo sempre presente.

Ao meu esposo Joelcir pelo amor, carinho e suporte ao longo do trabalho realizado.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por todas às realizações.

Ao Prof. Antonio S. Mangrich, como fui agraciada por Deus de ser orientada. A você professor, registro um agradecimento exclusivo pela mais gratificante experiência de trabalho, por ter acreditado em mim, por sua forma altruísta de ser, seu trabalho e energia infindáveis, pelas repreensões e correções, pelo incentivo e motivação no trabalho desenvolvido, por seu exemplo de caráter indubitável, competência e liderança, pela pronta disponibilidade e solvência dos mais difíceis desafios, por seus preciosos ensinamentos e profunda sabedoria aplicados ao trabalho.

Ao coorientador Prof. Miquel Vidal, da Universidade de Barcelona (UB), por me receber em Barcelona durante o período de doutorado sanduíche, pela orientação sempre presente e exemplo de trabalho. Bem como à Prof^a Anna Rigol (UB), pela cooperação durante a realização dos experimentos, escrita dos artigos e pela paciência durante os desafios.

Ao Prof. Dimas Agostinho da Silva e todo seu grupo de pesquisa, do Laboratório de Biomassa e Energia, por nos receber em seu laboratório e possibilitar os a realização dos ensaios de pirólise.

Ao Prof. Alberto Wisniewski Jr., do grupo de pesquisa Petróleo, Energia e Biomassa, da Universidade Federal de Sergipe, pela realização das análises de composição dos bio-óleos e seus ensinamentos.

Ao Prof. Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga, Universidade de Guadalajara, pela cooperação na escrita de artigos e bem como por seus inúmeros conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Vander de Freitas Mello, no direcionamento durante a coleta de amostras de solos na área de Adrianópolis.

Ao Prof. Patrício G. Peralta, por sua disposição e ajuda constante na realização das análises estatísticas.

Aos professores, funcionários e alunos do DQ- UFPR, que contribuíram para o sucesso desta tese.

Ao secretário da Pós-graduação em Química, Marcelino Câmara, pela disposição e boa vontade nos inúmeros encaminhamentos durante a realização da tese.

Aos colegas e amigos do Laboratório Questram, da Universidade de Barcelona: Andrea, Luz, Oriol, Jelena, Raquel. E aos colegas do LABPPAM, Estela, Lílíam, Tássya, Priscila, Naiana, Younas, Rafael, Aline, Juliana, Jeniffer, Amanda e Edyvaltris.

À UFPR, ao curso de Pós-Graduação em Química e ao Departamento de Química pelo acolhimento.

A Capes, LACAUT e INCT-Energia e Ambiente pelo apoio financeiro e suporte à pesquisa.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a viabilização deste trabalho deixo meu “MUITO OBRIGADA!”.

"Se você pensa que pode ou sonha que pode, comece. Ousadia tem genialidade, poder e mágica. Ouse fazer e o poder lhe será dado."

Ghoethe

RESUMO

As atividades de mineração e refinamento de metais podem levar à severa poluição do solo por materiais particulados e escórias. Nesse sentido, o gerenciamento e estudo de áreas poluídas/contaminadas se faz necessário para que medidas de remediação sejam tomadas. Temos como exemplo a exploração de chumbo na cidade de Adrianópolis, que causou um dos piores episódios de poluição do solo por metais pesados no estado do Paraná, cobrindo uma vasta área. Uma das medidas que podem ser tomadas para mitigar o impacto da contaminação/poluição do solo é baseada na adição de materiais ao solo para promover a retenção ou diluição da concentração de contaminantes. Neste estudo, foram estudados como candidatos para a remediação de solos subprodutos industriais não-tóxicos (cinza de casca de arroz, finos de carvão e areia verde de fundição) e biocarvões produzidos de plantas aquáticas (aguapé), resíduos industriais (casca de coco verde, bagaço de cana-de-açúcar e farelo de mamona) e resíduos de galhada, desbastes e derrubada de florestas plantadas (eucaliptos). Como primeiro passo, os materiais foram caracterizados e testados no laboratório a fim de selecionar o mais adequado para a remediação de solo metal-poluídos. A capacidade de sorção foi avaliada com a construção de isotermas de sorção de Cd, Cu, Pb e Zn em uma larga faixa de concentrações. Estes experimentos de sorção e subsequente modelagem das isotermas para modelos estabelecidos demonstraram uma alta afinidade de sorção da maioria dos sorventes para metais (95 - 99,9%). Os materiais mais efetivos foram finos de carvão e o aguapé, com altos valores de coeficiente de distribuição ($K_d > 10^4 \text{ L Kg}^{-1}$), particularmente na sorção de Pb e Cu. Como segundo passo, os materiais foram testados quanto a capacidade de retenção de metais a partir de solos poluídos. Para este estudo foram selecionados a areia verde de fundição, os finos de carvão e biocarvões produzidos a partir das matérias-primas de aguapé, farelo de mamona e casca de coco verde. O solo poluído foi amostrado em três locais do depósito de Panela de Brejaúvas, local de mineração desativada da cidade de Adrianópolis - PR, Brasil. Depois de analisar as mudanças iniciais na remobilização de metais na mistura solo (90%) + material (10 %), as amostras foram submetidas a ciclos de secagem-molhagem (SM) para avaliar as mudanças na lixiviação ao longo do tempo (alguns meses). A eficiência do material na imobilização crescente de metais (Cu, Pb e Zn) foi monitorada por experimentos de batelada. Como resultado, foi encontrado que a melhor eficiência na imobilização de poluentes foi alcançada para os finos de carvão, independentemente do metal ou solo estudado. Para os outros materiais, encontrou-se que o efeito do material depende do tipo de solo ou contaminante. Como resultado ponderado da taxa de lixiviação do metal inicial nos solos, a capacidade de sorção das misturas aumentou devido à adição de um material com capacidade de sorção muito superior aos solos, e mudanças nas propriedades secundárias do solo talvez possam ser relevantes para a mobilização de metais, tais como pH e carbono orgânico dissolvido.

Palavras-Chave: Biocarvão, remediação, coeficiente de distribuição, metais traço, solos contaminados, lixiviação.

ABSTRACT

Activities of mining and refining of metals can lead to severe soil pollution by particulate materials and slag. In this sense the management and study of contaminated or polluted areas makes it necessary for remedial action is taken. As an example, the exploitation of lead, in the city of Adrianópolis, that caused one of the worst episodes of heavy metal pollution in the state of Paraná, covering a wide area. One of the measures that may be taken to mitigate the impact of soil contamination/pollution is based on the addition of materials to promote the retention of the soil contaminant or dilution of its concentration. In this study, were studied as candidates for remediation non-toxic industrial by-products (rice husk ash, charcoal fines and green sand casting) and biochars produced from biomass of aquatic plants (water hyacinth), industrial waste (green shell coconut, crushed sugarcane and castor meal) and waste from brushwood, thinning and felling of planted forests (eucalyptus). As a first step, the materials were characterized and tested in the laboratory in order to select the most suitable material for the remediation of metal-polluted soils. The metal sorption capacity of materials was evaluated with the construction of sorption isotherms for Cd, Cu, Pb and Zn in a wide concentration range. These sorption experiments and subsequent fitting of the isotherm curves to established models demonstrated a high affinity sorption capacity of most sorbents for metals (from 95 to 99.9%). The most effective materials were charcoal fines and water hyacinth biochar with high values of distribution coefficient ($K_d > 10^4 \text{ L kg}^{-1}$), particularly on the sorption of Pb and Cu. As a second step, the materials were tested for their capacity retention of metals in polluted soils. The materials selected for the study were: green sand casting, charcoal fines and biochars made from feedstocks of water hyacinth, castor meal and green shell coconut. The polluted soil was sampled in three locations of the deposit of Panela de Brejaúvas, place of disabled mining in the city of Adrianópolis, Paraná state, Brazil. After analyzing initial changes in metal remobilization in soil+material mixtures (material (10%) and soil (90%)), mixture samples were subjected to drying-wetting cycles (DW) to evaluate changes in metal leaching overtime (up to a few months). The efficiency of material in increasing metal immobilization (Cu, Pb and Zn) was monitored by batch leaching tests. As a result, it was found that the best efficiency in the immobilization of pollutants was achieved for the charcoal fines material, regardless the metal or soil studied. For other materials, it was found that the effect of materials depended on the type of soil and contaminant. As the weighted result of initial metal leaching rate in the soils, increase in the sorption capacity of the mixtures due to the addition of material with a much higher sorption capacity than that in soils, and changes in soil secondary properties that may be relevant for the mobilization of metals, such as pH and dissolved organic carbon.

Keywords: Biochar, remediation, distribution coefficient, trace metals, soil contamination, leaching.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA PARTIÇÃO DE METAIS EM SOLOS. ADAPTADO DE DEGRYSE et al. (2009).....	4
FIGURA 2 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (S - SIGMOIDAL; L - LANGMUIR; H - ALTA (HIGH AFFINITY); C - CONSTANTE). FONTE: ADAPTADO DE HINZ (2001).....	12
FIGURA 3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO EXISTENTES PARA SOLOS METAL-CONTAMINADOS. ADAPTADO DE DERMONT et al. (2008).	20
FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS DE ACORDO COM AS DIFERENTES FORMAS DE PIRÓLISE. ADAPTADO DE BRIDGWATER (2012).....	28
FIGURA 5 - MECANISMO PARA A FORMAÇÃO DO LEVOGLUCOSANO A PARTIR DA PIRÓLISE DA CELULOSE. ADAPTADO DE DA CUNHA (2007).31	
FIGURA 6 - BIOMASSA IN NATURA, BIOCARVÕES E EQUIPAMENTOS USADOS NA PIRÓLISE. (A) BIOMASSA (ESQUERDA) E BIOCARVÃO RESULTANTE DOS MATERIAIS (DIREITA): AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC); (B) FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO USADO; (C) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA ORGANIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE PIRÓLISE; (D) REATOR DENTRO DO FORNO ELETRICAMENTE AQUECIDO; (E) REATOR DE BOROSSILICATO PENCHIDO COM BIOCARVÃO.....	44
FIGURA 7 - MAPA GEORREFERENCIADO COM LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA DESATIVADA E LOCAIS DE COLETA DA ÁREA DE ESTUDO. SISTEMA DE PROTEÇÃO TRANSVERSA DE MERCATOR. UTM 22J. DATUM: SIRGAS 2000.	47
FIGURA 8 - ACONDICIONAMENTO DE SOLOS, MATERIAIS E MISTURAS (SOLO+MATERIAL).....	56

FIGURA 9 - RENDIMENTOS MÉDIOS PERCENTUAIS DE LÍQUIDOS, SÓLIDOS E GASES A PARTIR DA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS: AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).....	60
FIGURA 10 - ESPECTRO DE DRIFT OBTIDOS DOS BIOCARVÕES (LINHAS EM NEGRITO) E BIOMASSAS (LINHAS EM CINZA): AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).	66
FIGURA 11 - ESPECTRO DE DRIFT OBTIDOS DOS SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).	68
FIGURA 12 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DOS BIOCARVÕES DE AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).....	69
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC). Q = QUARTZO (PDF 83-0539), CRI = CRISTOBALITA (PDF 75-0923), M = MONTMORILONITA -15A (PDF 29-1498).	70
FIGURA 14 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL DAS BIOMASSAS AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).	71
FIGURA 15 - ISOTERMAS DE SORÇÃO COM OS SORVATOS Cd, Cu, Pb E Zn, E SORVENTES AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).	77
FIGURA 16 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM BIOCARVÕES AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC) (CONTINUA).	78
FIGURA 17 - RELAÇÃO ENTRE O PERCENTUAL DE DESSORÇÃO DE Cd E Zn E RESPECTIVOS VALORES DE K_d	88

FIGURA 18 - LIXIVIAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO CR E
DAS MISTRURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.
..... 96

FIGURA 19 - LIXIVIAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO NP E
DAS MISTURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.
..... 97

FIGURA 20 - LIXIVIAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO NPQ E
DAS MISTURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.
..... 98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MATRIZ DE SELEÇÃO DE TECNOLOGIAS NO TRATAMENTO DE SOLOS, SEDIMENTOS, ROCHAS E LODOS CONTAMINADOS COM POLUENTES INORGÂNICOS. ADAPTADO DE FRTR (2015).....	22
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	56
TABELA 3 - VALORES DE PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) PARA AMOSTRAS DE BIOMASSA, BIOCARVÕES E BIO-ÓLEO.	60
TABELA 4 - QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DOS COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS VIA GC-MS (CONTINUA).	62
TABELA 5 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCARVÕES DE AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC) E SUBPRODUTOS AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF); CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).	73
TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO (%) DAS AMOSTRAS DE BIOCARVÃO. ¹	80
TABELA 7 - PARÂMETROS DE SORÇÃO E PARÂMETROS DE MODELAGEM DERIVADOS DA EQUAÇÃO DE FREUNDLICH A PARTIR DAS ISOTERMAS COM SUBPRODUTOS E BIOCARVÕES COMO SORVATOS.	81
TABELA 8 - LIBERAÇÃO DE CÁTIOS DE ACORDO COM A SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb, E Zn NA SUPERFÍCIE DE BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS, PARA CI DE 0,1, 1, E 5 MMOL L ⁻¹ (CONTINUA). ^A	84
TABELA 9 - PARÂMETROS DE DESSORÇÃO PARA METAIS NOS MATERIAIS TESTADOS (K _{d,des} , L kg ⁻¹ , R _{des} , %). ¹	87
TABELA 10 - CONTEÚDO TOTAL DE ELEMENTOS MAJORITÁRIOS E TRAÇOS EM SOLOS DE MINA CONTAMINADOS (mg kg ⁻¹).	90
TABELA 11 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS.	91

TABELA 12 - pH, CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO A PARTIR DO TEMPO INICIAL (Ti) E 9 CICLOS SECO - MOLHADO (Tf).	92
TABELA 13 - K_d DOS AMENIZANTES DURANTE O EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO DO SOLO.....	94
TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM LIXIVIADOS DOS MATERIAIS (CONTROLE), A PARTIR DO TEMPO INICIAL (Ti) E APÓS 9 CICLOS SECO – MOLHADO (Tf).	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AF - Ácidos fúlvicos	<i>Polarization under Magic Angle</i>
AH - Ácidos húmicos	<i>Spinning)</i>
AP - Aguapé	CR - Cambissolo Háplico + Rejeitos
ASE - Área superficial específica	C _{sorb} - Concentração do metal retida
AVF - Areia verde de fundição	na superfície do sorvente
BC - Bagaço de cana-de-açúcar	Cri - Cristobalita
BET - Brunauer-Emmett-Teller	CT - Conteúdo total
CCA - Cinza de casca de arroz	CTC - Capacidade de troca de
CE - Coivara de eucalipto	cátions
CEN/TS – <i>European Committee for</i>	DW - Ciclo de secagem e
<i>Standardization/Technical</i>	molhagem (<i>Dry-wetting</i>)
<i>Specification</i>	EPA - <i>Environmental Protection</i>
CETESB - Companhia de	<i>Agency</i>
Tecnologia de Saneamento	DRIFT - Reflexão Difusa no
Ambiental	Infravermelho por Transformada de
C _{eq} - Concentração do metal em	Fourier (<i>Diffuse reflectance infrared</i>
equilíbrio	<i>Fourier transform</i>)
C _{eq,des} - Concentração do metal em	DRX - Difração de Raios-X
equilíbrio no sobrenadante após	FC - Finos de carvão
dessorção	FM -Farelo de mamona
C _i - Concentração inicial	FRTR - <i>Federal Remediation</i>
CNA - Capacidade de	<i>Technologies Roundtable</i>
tamponamento ácido	IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores
CNB - Capacidade de	IBGE - Instituto Brasileiro de
tamponamento básico	Geografia Estatística
CO - Carbono orgânico	ICP-MS - Espectrometria de massa
COD - Carbono orgânico dissolvido	com plasma acoplado indutivamente
CONAMA - Conselho Nacional do	(<i>Inductively coupled plasma/mass</i>
Meio Ambiente	<i>spectrometry</i>)
COT - Carbono orgânico Total	ICP-OES - Espectrometria de
CP - MAS - polarização cruzada em	emissão óptica por plasma acoplado
torno do ângulo mágico (¹³ C Cross-	indutivamente (<i>Inductively coupled</i>

*plasma optical emission
spectrometry)*

k - Energia de ligação (Langmuir
equation)

K - Caulinita

K_d - Coeficiente de distribuição

$K_{d, \text{Freundlich}}$ - Coeficiente de
distribuição calculado a partir do
modelo de Freundlich a uma C_{eq}
predeterminada

$K_{d, \text{Linear}}$ - Coeficiente de distribuição
obtido do ajuste com uma equação
linear

$K_{d, \text{max}}$ - Coeficiente de distribuição
máximo

$K_{d, \text{min}}$ - Coeficiente de distribuição
mínimo

K_F - Constante de adsorção para o
modelo de Freundlich

<Iq- Menor que o limite de
quantificação

M - Montmorilonita

m_{mat} - Massa do sorvente

MID - Infravermelho na região do
médio (*Mid Infrared*)

MO - Matéria orgânica

MS - Metais solúveis

N - Constante de Freundlich

NP - Neossolo Litólico +
Particulados

NPQ - Neossolo Quartzarênico +
Particulados

PCS - Poder calorífico superior

PC - Pericarpo de coco

OECD - Organization for Economic
Co-operation and Development

Q - Quartzo

R_{des} - Taxa de dessorção

RLO - Radical livre orgânico

R_{max} - Taxa de sorção máxima

R_{min} - Taxa de sorção mínima

RMN - Ressonância Magnética
Nuclear

SM - Ciclo seco-molhado

TMS - Trimetilsilil

TOC - *Total Organic Carbon*

V_{sol} - Volume da solução

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR ESPÉCIES METÁLICAS.....	1
1.1.1	Características gerais das espécies metálicas estudadas.....	2
1.2	INTERAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS COM O SOLO	3
1.2.1	Sorção e mecanismos envolvidos	4
1.2.2	Principais fatores que afetam a interação de espécies metálicas com o solo	7
1.2.3	Partição do metal e isotermas de sorção	10
1.2.4	Reversibilidade da Sorção	15
1.3	REMEDIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ESPÉCIES METÁLICAS.....	18
1.3.1	Gestão de sítios contaminados por espécies metálicas	18
1.3.2	Tecnologias de Remediação de Solos	19
1.3.3	Materiais candidatos para a remediação <i>in situ</i> de espécies metálicas do solo	25
1.3.3.1	Biocarvão (" <i>Biochar</i> "):	25
1.3.3.1.1	Definição de biocarvão (" <i>Biochar</i> ") e biomassas empregadas para sua síntese.....	25
1.3.3.1.2	Pirólise de biomassas lignocelulósicas: condições e produtos gerados	28
1.3.3.2	Subprodutos industriais.....	32
1.3.3.3	Aplicações ambientais de subprodutos industriais e biocarvões	33
2	OBJETIVO GERAL E PLANO DE TRABALHO	37
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
2.2	ESTRATÉGIA DE TRABALHO	37
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1	AMENIZANTES ESTUDADOS	43

3.1.1	Biocarvões	43
3.1.1.1	Biomassas utilizadas na produção de biocarvões.....	43
3.1.1.2	Equipamentos e condições de pirólise das biomassas	43
3.1.2	Subprodutos Industriais	45
3.2	ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE SOLOS.....	46
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	48
3.3.1	Técnicas instrumentais	48
3.3.1.1	Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)	48
3.3.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN).....	48
3.3.1.3	Difração de Raios X (DRX)	49
3.3.1.4	Análise Térmica (Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG))	49
3.3.1.5	Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)..	49
3.3.2	Protocolos de caracterização das amostras sólidas	50
3.3.2.1	Parâmetros gerais.....	50
3.3.2.2	Conteúdo total de metais e metais solúvel em água.....	51
3.3.2.2.1	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	52
3.4	EXPERIMENTOS DE SORÇÃO UTILIZANDO BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS.....	53
3.4.1	Modelização da sorção	55
3.5	LIXIVIAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE SOLOS CONTAMINADOS APÓS ADIÇÃO DE MATERIAIS (BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS) E EXPERIMENTOS DE ENVELHECIMENTO (“AGING”)	55
3.5.1	Delineamento e preparo das misturas solo+material.....	55
3.5.2	Experimento de envelhecimento de solos (<i>Aging</i>).....	56
3.5.3	Testes de sorção e quantificação do K_d	57

3.5.4	Extração de metais solúveis em água	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	FRAÇÕES DA PIRÓLISE E PODER CALORÍFICO; COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO; ANÁLISE ESTRUTURAL E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS	59
4.1.1	Rendimentos dos produtos de pirólise: biocarvão, bio-óleo e gases não-condensáveis e poder calorífico dessas frações	59
4.1.2	Identificação da composição química do bio-óleo por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)	61
4.1.3	Análise estrutural	65
4.1.3.1	Análise das biomassas, biocarvões e subprodutos industriais por DRIFT na região do infravermelho médio.....	65
4.1.3.2	Análise dos biocarvões por RMN do ^{13}C CP/MAS	68
4.1.3.3	Análise dos subprodutos industriais por DRX	70
4.1.3.4	Análise térmica das biomassas (TG/DTG)	71
4.1.4	Parâmetros físico-químicos, elementos majoritários e traços dos biocarvões produzidos e subprodutos industriais	72
4.2	EXPERIMENTOS DE SORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMENIZANTES.....	74
4.2.1	Descrição das isotermas de sorção e parâmetros derivados	74
4.2.2	Modelagem das isotermas de sorção de metais com equações de Freundlich	82
4.2.3	Mecanismo de troca de cátions	83
4.2.4	Estimativa da reversibilidade da sorção	86
4.3	ADIÇÃO DE MATERIAS A SOLOS POLUÍDOS POR ESPÉCIES METÁLICAS: EFEITO INICIAL E APÓS ENVELHECIMENTO DO SOLO....	89
4.3.1	Propriedades dos solos, materiais e solos sob a incorporação de materiais	89
4.3.1.1	Condições iniciais dos solos	89

4.3.1.2	Efeito do envelhecimento em propriedades gerais (pH, CNA e COD)	91
4.3.1.3	Alterações na capacidade de sorção dos amenizantes durante o experimento de envelhecimento do solo	93
4.3.2	Efeito da adição de materiais e do processo de envelhecimento sobre a concentração de metais extraíveis em água dos solos poluídos ..	95
4.3.2.1	Concentração de metais extraíveis em água nos solos controle e alterações provocadas pelo processo de envelhecimento	95
4.3.2.2	Influência dos amenizantes e do processo de envelhecimento na concentração de metais extraíveis em água	99
5	CONCLUSÕES	103
6	REFERÊNCIAS	109
	ANEXO 1. INFORMAÇÕES ACADÊMICAS.....	120
	ANEXO 2. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR ESPÉCIES METÁLICAS

No solo são encontrados íons de Fe, Mn, Zn, B, Cu e Mo, que são micronutrientes essenciais para o crescimento de plantas ou vegetais. Entretanto, a elevação de espécies metálicas, incluindo os micronutrientes, pode alcançar níveis no solo que ao invés de nutrientes transformam-se em tóxicas para plantas, micro-organismos e outros seres vivos, inclusive para o homem.

As fontes antropogênicas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental em geral, e do solo em particular, principalmente através das atividades industriais. Exemplos disso seriam as indústrias automobilísticas, refinarias de petróleo, mineração/fundição de metais e produção de fertilizantes, as quais aportam íons metálicos em corpos de água e no solo (MOHAN e PITTMAN, 2006). Dentre os ramos industriais apontados, as operações de fundição são as maiores rotas de exposição humana aos metais e metaloides. Nos últimos 15 anos, mais de 160 trabalhos envolvendo a contaminação de solos próximos à fundição de metais não ferrosos foram publicados e revisados por Ettler (2016). Notou-se que poucos estudos foram conduzidos em zonas de clima tropical e subtropical, como o caso do Brasil. Solos dessas áreas são mais suscetíveis à poluição por metais (lroides), pois, geralmente, apresentam alta mobilidade de contaminantes devido ao baixo conteúdo em matéria orgânica e em óxidos de ferro reativos (hematita), e sua constituição predominante em argilas de baixa atividade (caulinita) (ETTLER, 2016). Outro fator preocupante é que a maioria destes solos excede as concentrações máximas de contaminantes estabelecidos para solos de áreas residenciais e, em alguns casos, para solos de áreas industriais, de acordo com níveis estabelecidos pela U.S.EPA - United State Environmental Protection Agency (2015): As (0,67 e 3,0 mg kg⁻¹), Cd (7,0 e 98 mg kg⁻¹), Co (2,3 e 35 mgkg⁻¹), Cu (310 e 4700 mg kg⁻¹), Hg (elementar - 0,94 e 4 mg kg⁻¹), Pb (400 e 800 mgkg⁻¹), e Zn (2300 e 35.000 mg kg⁻¹), respectivamente. Temos ainda que, em zonas (sub) tropicais ou zonas áridas, as atividades de fundição são em sua maioria relativas à exploração do Pb, Cu e Zn, sendo estes, e ainda o Cd, os metais que figuram como os principais contaminantes liberados durante a operação (ETTLER, 2016). Como por exemplo, a fundição de

chumbo, no município de Santa Amaro da Purificação - BA, Brasil, que resultou na poluição do solo com concentrações exorbitantes de Zn ($95.940 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($37.460 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu (3.195 mg kg^{-1}), Cd (770 mg kg^{-1}) (FÉLIX et al., 2015).

1.1.1 Características gerais das espécies metálicas estudadas

Dentre as espécies metálicas que oferecem potencial risco, Cd, Cu, Pb e Zn, avaliados neste trabalho, estão dentre os poluentes frequentemente emitidos em atividades relacionadas a mineração. O cádmio pode ser encontrado associado a sulfetos de minério de zinco, cobre e chumbo. O metal Cd é utilizado como anticorrosivo em aço galvanizado, o sulfeto de cádmio e selenito como pigmentos em plásticos, e compostos de cádmio na fabricação de pilhas e baterias, em outros constituintes eletrônicos, e em reatores nucleares. A ingestão de cádmio causa náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais, e pode causar a doença conhecida como *itai-itai*, que provoca extrema dor, dano renal e fragilidade óssea. A inalação de material aquecido contendo Cd pode provocar edema, traqueobronquite e pneumonite. O cádmio é classificado como carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2012).

O cobre é um metal utilizado na confecção de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos, e como parte da composição de ligas e chapas metálicas, inclusive para dar resistência à corrosão. Na agricultura pode ser usado como calda bordalesa (sulfato de cobre penta hidratado), no controle de pragas, com usos na preservação de madeiras, couro e tecidos e ainda como aditivo de alimentos. A ingestão de sais de cobre pode provocar vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, danos renal e hepático, podendo até mesmo levar a morte (FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2012b).

O sulfeto de chumbo (galena) é a principal forma do chumbo na natureza de interesse na mineração e comercialização. Dentre os usos do Pb estão principalmente as soldas, lâmina de proteção contra raios X, material de revestimento da indústria automotiva, revestimento de cabos, em ligas, para a fabricação de placas de baterias, esmaltes, vidros, tintas e pigmentos. A exposição ao Pb pode causar fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia, sendo o sistema nervoso central o principal

órgão afetado. A IARC classifica os compostos inorgânicos do chumbo como prováveis carcinogênicos para o ser humano e o metal Pb é classificado como possível carcinogênico (FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2012c).

O zinco pode formar a composição de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço. É utilizado nas indústrias cerâmicas, de borracha e de tintas (óxidos de zinco). Há também grande uso do Zn nas indústrias têxtil e de fertilizantes (sulfato de zinco) e ainda na preservação de madeiras e na fabricação de pilhas elétricas e tintas (ZnCl_2). O Zn pode ser utilizado na indústria farmacêutica, como por exemplo, na fabricação de bloqueadores solares e desodorantes. Assim como o Cu, o zinco é um micronutriente, porém doses mais altas do metal, quando ingeridas, podem provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. Se a ingestão se der por vários meses, pode ocorrer anemia, dano ao pâncreas e diminuição do colesterol de alta densidade (HDL) (FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2012d).

1.2 INTERAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS COM O SOLO

A mobilidade e a biodisponibilidade de elementos traços no solo está diretamente relacionada à sua distribuição entre a solução do solo (concentração dissolvida) e a fração tamponada pela matriz sólida, sendo frequentemente quantificada pelo coeficiente de distribuição ou K_d (DEGRYSE et al., 2009). De maneira geral, o metal dissolvido na solução do solo estará prontamente disponível para absorção pelas plantas, incorre na contaminação de mananciais de águas superficiais e lixiviamento para o lençol freático. Por outro lado, o metal presente na fase sólida pode encontrar-se na fração fixa ou irreversível, não representando risco ao ambiente, e ainda reversível, onde o contaminante será passível de remobilização ao longo do tempo.

A FIGURA 1 apresenta um esquema de potenciais reações envolvendo o K_d e o coeficiente de distribuição relacionado ao processo de dessorção ($K_{d,des}$), que é relacionado com a reversibilidade da interação do metal com a fase sólida. Na representação, o metal está presente na matriz sólida do solo sob as seguintes formas: inerte (M_{inerte}), ou seja, como constituinte do material parental; lábil ($M_{lábil}$), onde o íon metálico livre pode ser sorvido pelas frações do solo, como

matéria orgânica, óxidos, oxihidróxidos e argilas; sob a forma não-lábil, com a rápida reação de sorção inicial (horas ou minutos) dando lugar a um processo lento (anos ou mais) de transferência do metal da forma lábil à forma não lábil ($M_{\text{não-lab}}$). Em contrapartida, a solução do solo é composta pelo íon metálico livre (M^{+2} - forma simplificada de representação da forma real, $M(H_2O)_n^{+n}$), o qual exerce maior importância na disponibilidade de metais, por metais complexados à ligantes orgânicos e inorgânicos (ML), ou ainda sob interação com coloides minerais (ML_{inerte}) não são passíveis de dissociação

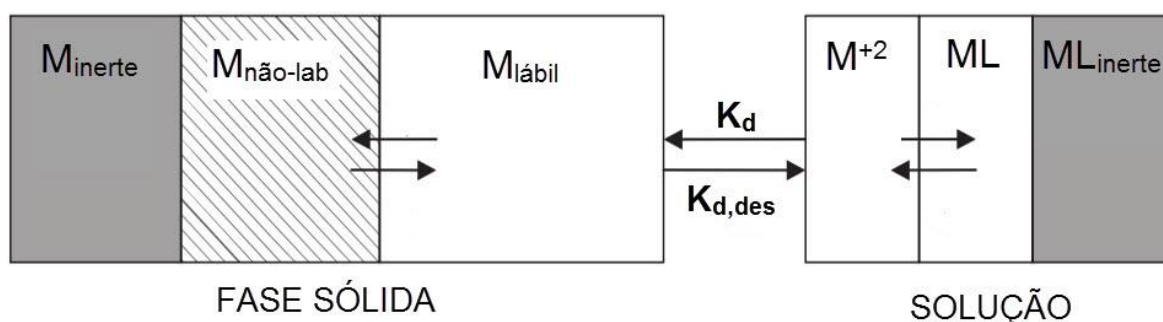


FIGURA 1 - DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA PARTIÇÃO DE METAIS EM SOLOS. ADAPTADO DE DEGRYSE et al. (2009).

O transporte de contaminantes é também afetado por reações químicas que ocorrem entre a solução contaminada e as partículas do solo com superfície reativa, relacionadas aos mecanismos de sorção. Ao longo do tempo, estas reações afetam a dinâmica de metais no solo e podem provocar a diminuição ou aumento na concentração desses contaminantes, afetando a sua disponibilidade e o grau de risco ao ambiente.

1.2.1 Sorção e mecanismos envolvidos

O exato mecanismo que caracteriza a perda de soluto a partir da solução aquosa é geralmente difícil de identificar; então, se emprega o termo “sorção” o qual pode incluir adsorção, partição, precipitação e outros processos envolvidos na remoção do soluto. A adsorção é o processo onde o soluto (sorvato) liga-se à superfície sólida (sorvente). A partição (absorção) se dá em sólidos porosos por difusão do soluto. Por outro lado, a precipitação ocorre com o desenvolvimento de uma fase sólida, pelo aumento de volume da estrutura cristalina de um mineral, cujo ordenamento molecular será tridimensional (ESSINGTON, 2004).

A adsorção compreende mecanismos de complexação de esfera-interna (1), complexação de esfera-externa (2) e íons na camada difusa (3). Na complexação de esfera-interna (quimiossorção), a ligação se dará diretamente na superfície, podendo ser iônica ou covalente, sendo geralmente de caráter irreversível. Na complexação de esfera-externa (também chamada de fisiossorção ou adsorção não-específica), moléculas de água estão presentes entre o centro do íon e a superfície do sorvente, com interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Na complexação de esfera-externa o íon é fracamente ligado à superfície e a interação apresenta caráter reversível. Na camada difusa ou camada de Stern se encontram íons hidratados que são atraídos a uma superfície carregada por forças eletrostáticas (HOODA, 2010), onde também ocorrem interações classificadas como adsorção não específica, também de caráter reversível.

Reações de adsorção de esfera-interna ou externa podem dar lugar às reações de precipitação de superfície. A adsorção de cátions metálicos e ânions forma uma camada mononuclear na superfície da matriz sólida (dependendo das condições do pH do meio), com baixo recobrimento, e à medida que essa cobertura aumenta, ocorre a nucleação e formação de distintas entidades ou agregados na superfície. Se o recobrimento da superfície aumentar ainda mais, a sorção evoluciona para reações de precipitação de superfície como mecanismo dominante sobre a adsorção (SPARKS, 2003). Quanto o precipitado consiste de uma espécie química oriunda da solução aquosa e da fração sólida, como por exemplo, a dissolução de minerais, a reação é referida como a co-precipitação (SPARKS, 2003), que nada mais é, do que a precipitação simultânea de um elemento químico com outros (SPOSITO, 2008).

Outro mecanismo envolvido na sorção de elementos traço é a troca de cátions. A troca de cátion representa o intercâmbio entre um íon da solução e outro íon da camada de ligação na interface sólido-líquido. Os íons trocáveis são mantidos pela superfície do solo rigorosamente através de interações eletrostáticas coulombianas e não específicas, sendo encontrados na camada difusa e/ou em complexos de esfera externa (SPARKS, 2003). A capacidade de troca de cátions (CTC) para solos pode ser determinada pelo método compulsório de deslocamento de íons Na^+ por íons NH_4^+ (CHAPMAN, 1965). No caso de materiais carbonosos, como a turfa e biocarvões, a CTC pode ser determinada

pelo método AOAC 973.09. Esse método consta, essencialmente, da saturação de sítios de troca do material com íons hidrogênio (bem como remoção de bases), sucessivas lavagens do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio com solução de acetato de bário e posterior titulação do ácido acético formado com NaOH (RODELLA e ALCARDE, 1994).

As principais fontes de cátions trocáveis no solo são os argilominerais, a matéria orgânica e os minerais amorfos. A matéria orgânica do solo (MOS) (ou húmus) é formada por compostos orgânicos do solo, excluindo-se a biomassa do solo e tecidos de plantas e animais não decompostos, originados da decomposição de plantas, resíduos e microrganismos mortos, bem como substâncias sintetizadas durante a fragmentação da matéria, nos diferentes estágios da decomposição (STEVENSON, 1982).

Estima-se que a MOS represente em torno de 80% da capacidade de troca de cátions (CTC) (STEVENSON, 1982), com contribuição superior a dada por minerais argilosos. De fato, a matéria-orgânica apresenta CTC entre 150 a 300 cmol kg⁻¹ e com elevada área superficial específica, chegando a 900 m² g⁻¹. A MOS apresenta sítios de ligação de carga variável ou dependente de pH negativamente carregados em pH acima de 3, ponto de carga zero (PCZ) da MOS, tido como valor de pH onde o coloide apresenta cargas positivas e negativas iguais. A formação de cargas negativas na superfície da MOS, com consequente elevação da CTC, é devido a dissociação do hidrogênio (H⁺) de grupos funcionais de superfície (grupos carboxílicos, quinonas, grupos OH fenólicos e grupos enólicos) (SPARKS, 2003).

No caso de argilominerais, os sítios de troca são representados por cargas dependentes de pH como grupos silanol (-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH) localizados nas bordas dos argilominerais; já as cargas estruturais permanentes estão presentes apenas nos filossilicatos 2:1 (ESSINGTON, 2004). Esses filossilicatos apresentam placas caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de camadas intersticiais nas quais residem cátions trocáveis, como Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, fixos eletrostaticamente e com a função de

compensar cargas negativas permanentes geradas por substituições isomórficas (substituição de um cátion de carga maior por outro com raio iônico equivalente, mas de carga menor) que ocorrem no reticulado como, por exemplo, nos casos de Al^{3+} por Mg^{2+} para a lâmina octaédrica, ou de Si^{+4} por Al^{+3} para a lâmina tetraédrica (PAIVA et al., 2007). Por outro lado, minerais argilosos 1:1 (uma folha de tetraedros de silício sobreposta a uma folha de octaedros de Al), como a caulinita, apresentam sítios de troca de cátions somente externos, na borda dos filossilicatos.

1.2.2 Principais fatores que afetam a interação de espécies metálicas com o solo

Na avaliação de risco de uma área exposta à contaminação/poluição por elementos traços, além da determinação da disponibilidade desses contaminantes, é preciso avaliar os fatores que afetam a interação metal-solo. Dessa forma, a determinação de parâmetros como pH, capacidade de neutralização ácida (CNA) (HOUBEN et al., 2013a), lixiviação de carbono orgânico dissolvido (COD ou DOC - do inglês, *dissolved organic carbon*), e ainda condutividade elétrica (CE) (KLOSS et al., 2014), são essenciais para predição do destino e controle da mobilidade de espécies metálicas.

Um dos fatores que mais afeta a disponibilidade de espécies metálicas no solo são as flutuações de pH. A diminuição do pH geralmente aumenta a solubilidade de metais traços, que se apresentam na forma de cátions hidratados livres (HOODA, 2010). Este comportamento se deve a alguns fatores como (1) o aumento da atividade de H^+ , Al^{+3} , Fe^{+3} na solução do solo, assim como seus hidróxidos positivamente carregados. Estes cátions irão competir com os elementos traços por sítios de sorção negativos, sendo que as cargas negativas pH-dependente na fase sólida são formadas pela dissociação de grupos OH nos minerais, grupos funcionais ou coloides orgânicos. (2) A quantidade total dessas cargas negativas decresce com a diminuição do pH da solução do solo devido a neutralização por protonação. Nesse ínterim, a ligação covalente de H^+ em óxidos hidratados de Fe e Mn, ou grupos orgânicos funcionais, geram cargas positivas. Portanto, a carga negativa global do complexo de sorção decresce. (3) Muitos componentes do solo podem sofrer dissolução com o decréscimo do pH (HOODA, 2010). Por exemplo, o hidróxido de ferro dissolve significativamente em pH abaixo

de 3,5, hidróxido de alumínio em valores de pH abaixo de 5,5, e o carbonato de cálcio livre é estável no solo somente a pH igual ou acima de 7,5 (LINDSAY, 1979). Como exemplo, materiais calcários são frequentemente utilizados para elevar o pH do solo, limitando a toxidez do alumínio e ainda podem impedir a lixiviação e fitodisponibilidade de outros cátions metálicos (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}) (O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010).

A capacidade de neutralização ácida (CNA) do solo é tida como fator chave na mobilização de metais no solo (GONZÁLEZ-NÚÑEZ et al., 2011). A CNA é a habilidade do solo de absorver os efeitos de adições ácidas, ou de base, no caso da capacidade de neutralização básica CNB, resistindo a mudanças de pH, sendo efeitos de tamponamento. Curvas de titulação ácido-base são normalmente usadas para comparar a capacidade tamponante de diferentes solos e materiais. Para a titulação ácida, a amostra é submetida a sucessivas adições de ácido com a finalidade de promover uma diminuição no pH inicial da amostra a um valor de pH igual a 4,0, no uso de base, adições sequenciais são realizadas até um incremento a pH final da amostra igual a 12. A quantidade de ácido requerida é referida como CNA (meq kg^{-1}), calculada a partir da curvatura da porção linear da curva de titulação ácido-base. Nesse sentido, as taxas de acidificação do solo têm sido estimadas em diversas pesquisas via determinação da capacidade tamponante pela técnica de titulação (GONZÁLEZ-NÚÑEZ et al., 2011; HOUBEN et al., 2013b; RIGOL et al., 2009; XU et al., 2012). O tamponamento do pH pelo solo se dá, geralmente, pela dissolução de carbonatos ou reações de troca em bases trocáveis, contra o aporte de prótons (RIGOL et al., 2009).

Apesar da alta afinidade de metais, como Cu, Pb e Cd, por carbono orgânico, a incorporação de carbono orgânico na forma dissolvida (COD) pode elevar a lixiviação destes metais a partir do solo (KLOSS et al., 2014). O COD consiste de inúmeros componentes orgânicos de baixa massa molar resultantes da decomposição da liteira, como polifenóis, ácidos alifáticos simples, aminoácidos (ANTONIADIS e ALLOWAY, 2002), sendo admitido que 65 % de seu conteúdo se encontra sob forma de ácidos fúlvicos (TIPPING et al., 2003). O COD aumenta a mobilidade de espécies metálicas no solo por duas vias: sendo sorvido na superfície do solo preferencialmente no lugar de espécies metálicas (KHOKHOTVA e WAARA, 2010) ou formando complexos organometálicos

solúveis com metais livres na solução do solo (CHRISTENSEN e CHRISTENSEN, 1999). Outro fator agravante se deve ao fato que as raízes das plantas podem absorver o COD juntamente com os metais ligados (ANTONIADIS e ALLOWAY, 2002). Além disso, solos agriculturáveis apresentam pH na faixa de 4 - 7 favorecendo a forma desprotonada de COD ($\text{pH} < 4,5$), com maior capacidade de formação de complexos com os metais (KHOKHOTVA e WAARA, 2010). O COD apresenta maior afinidade por Cu^{+2} , devido à abundância em grupamentos nitrogenados em sua constituição (ESSINGTON, 2004).

A extração de COD do solo é, geralmente, realizada sob as mesmas condições do experimento de sorção e/ou lixiviação de metais, quando se dá a realização destes testes, ou com solução diluída de NaOH, com subsequente agitação e centrifugação. Após esta etapa, o sobrenadante é filtrado em membrana de 0,45 μm e acidificado com HCl até pH 2. A fração dissolvida da matéria orgânica é geralmente considerada sendo menor que 0,45 μm , sendo que alguns pesquisadores a consideram menor que 0,22 μm . A determinação da concentração de COD é feita num analisador de carbono total TOC (do inglês *Total Organic Carbon*) (ANTONIADIS e ALLOWAY, 2002; VENEGAS et al., 2015). O COD também pode ser quantificado em espectrômetro ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (SILVETTI et al., 2014).

A salinidade (ou condutividade elétrica) é outro fator que pode implicar na lixiviação de espécies metálicas (KLOSS et al., 2014). O aporte de espécies catiônicas como Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^{+} , ou aniônicos, exemplificados por Cl^{-} , NO_3^{-} , SO_4^{4-} , pode causar desequilíbrio na composição de íons (KHANMIRZAEI, 2012). Dessa forma, cálcio e outros cátions presentes em solução, podem competir por sítios de ligação na fase sólida, reduzindo a sorção de espécies metálicas, com deslocamento desses poluentes para a solução do solo (SASTRE et al., 2006). Por outro lado, a alta concentração de Ca leva coagulação de parte do carbono orgânico dissolvido e conseqüente redução da concentração de metais dissolvido que formam complexos estáveis com o DOC (e.g. Cu) (RÖMKENS e DOLFING, 1998). Além disso, sais catiônicos fracamente ligados à superfície de sorventes contribuem para os mecanismos de troca e retenção de metais em solução (MOHAN et al., 2007). No caso de ligantes inorgânicos, como cloretos, altas concentrações podem solubilizar metais pela desestabilização da ligação em que

o metal se encontra, dependendo das constantes de dissociação (SAUVÉ et al., 2000).

1.2.3 Partição do metal e isothermas de sorção

A partição de metais tem sido representada por isothermas de sorção ou curvas de sorção, onde são relacionadas à concentração do metal na fase sólida e a concentração em solução (total ou íon livre). Para construção das isothermas, são desenvolvidos experimentos com a adição de sais do metal na solução contendo o solo ou material sorvente. A seguir, a suspensão é mantida sob agitação até o equilíbrio, geralmente num espaço de tempo de 24 h. Então a concentração do metal na solução é medida (C_{eq}). A concentração da fase sólida (C_{sorb}) é calculada pela diferença entre a concentração adicionada (via sal do metal) e a concentração do metal remanescente na solução pós equilíbrio (DEGRYSE et al., 2009).

A construção de isothermas de sorção é uma das abordagens frequentemente aplicada para determinação do coeficiente de distribuição K_d , no estudo da sorção de metais pelo solo. O K_d poderá prever a mobilidade de contaminantes e perdas por lixiviação. Sendo que, altos valores de K_d indicam que o metal está retido na fase sólida, enquanto baixos valores indicam que a maior parte do metal está em solução (DEGRYSE et al., 2009), podendo ser lixiviado ao lençol freático, devido a mobilidade, e ainda disponível para reações bioquímicas.

Como definição, o K_d expressa a relação entre a quantidade de sorvato adsorvido por massa de sólidos (C_{sorb} , mmol kg⁻¹) e quantidade de sorvato remanescente na solução de equilíbrio (C_{eq} , mmol L⁻¹), sendo assim compreendido como a razão entre C_{sorb} da fase sorvente e C_{eq} entre as fases:

$$K_d = \frac{C_{sor}}{C_{eq}}(1)$$

A unidade do valor de K_d é frequentemente expressada em volume por massa, (L kg⁻¹) (DEGRYSE et al., 2009).

O valor do K_d dependerá das condições da solução do solo. A concentração total de metais divalentes dissolvidos é formada pelo somatório de espécies químicas da fração livre (M^{2+}), de pares inorgânicos, exemplificados por: MOH^+ , $M(OH)_2^0$, $M(OH)_3^+$, $MHCO_3^-$, MCO_3^0 , $M(CO_3)_2^{2-}$, MNO_3^+ , MCl^- e MSO_4^0 e ainda, por complexos formados entre o metal e a matéria orgânica dissolvida. No entanto, essa especiação é afetada por fatores como pH do meio, concentração de DOC, teor de carbonatos e a concentração ligantes inorgânicos. Flutuações nesses parâmetros podem levar ao aumento ou diminuição da solubilidade dos metais em solução e, conseqüentemente, interferirão na quantificação do K_d (SAUVÉ et al., 2000).

Em testes de sorção em batelada, primeiramente é preciso avaliar a fração de metais solúveis em água aportado pelo próprio sorvente (*background*), o que pode subestimar o valor do K_d , considerando que a faixa de concentração de metais traço em estudos ambientais é geralmente baixa, devido as exigências das agências reguladoras (DEGRYSE et al., 2009). Além disso, o uso de altas concentrações de metais catiônicos em testes de sorção levam a queda do pH, pelo deslocamento de prótons da superfície, e aumento da força iônica do meio (DEGRYSE et al., 2009 e MOHAN et al., 2007).

A classificação das isotermas pode ser feita de acordo com o formato apresentado pela curva tirada do gráfico com os dados de C_{eq} (variável no eixo x) *versus* C_{sorb} (variável no eixo y), baseado na classificação de Giles et al. (1974) como pode ser observado na FIGURA 2.

Em isotermas do tipo S a inclinação da curva aumenta com o aumento da concentração do metal adicionado, provavelmente por causa da adsorção cooperativa e com o aumento de sítios capazes de reter o sorvato, ou ainda por reações de competição a baixa concentração do adsorvente. Posteriormente, a inclinação da curva diminui com o progresso da ocupação dos sítios de ligação. Assim, a inclinação da curva para esta isoterma aumentará com a concentração do soluto.

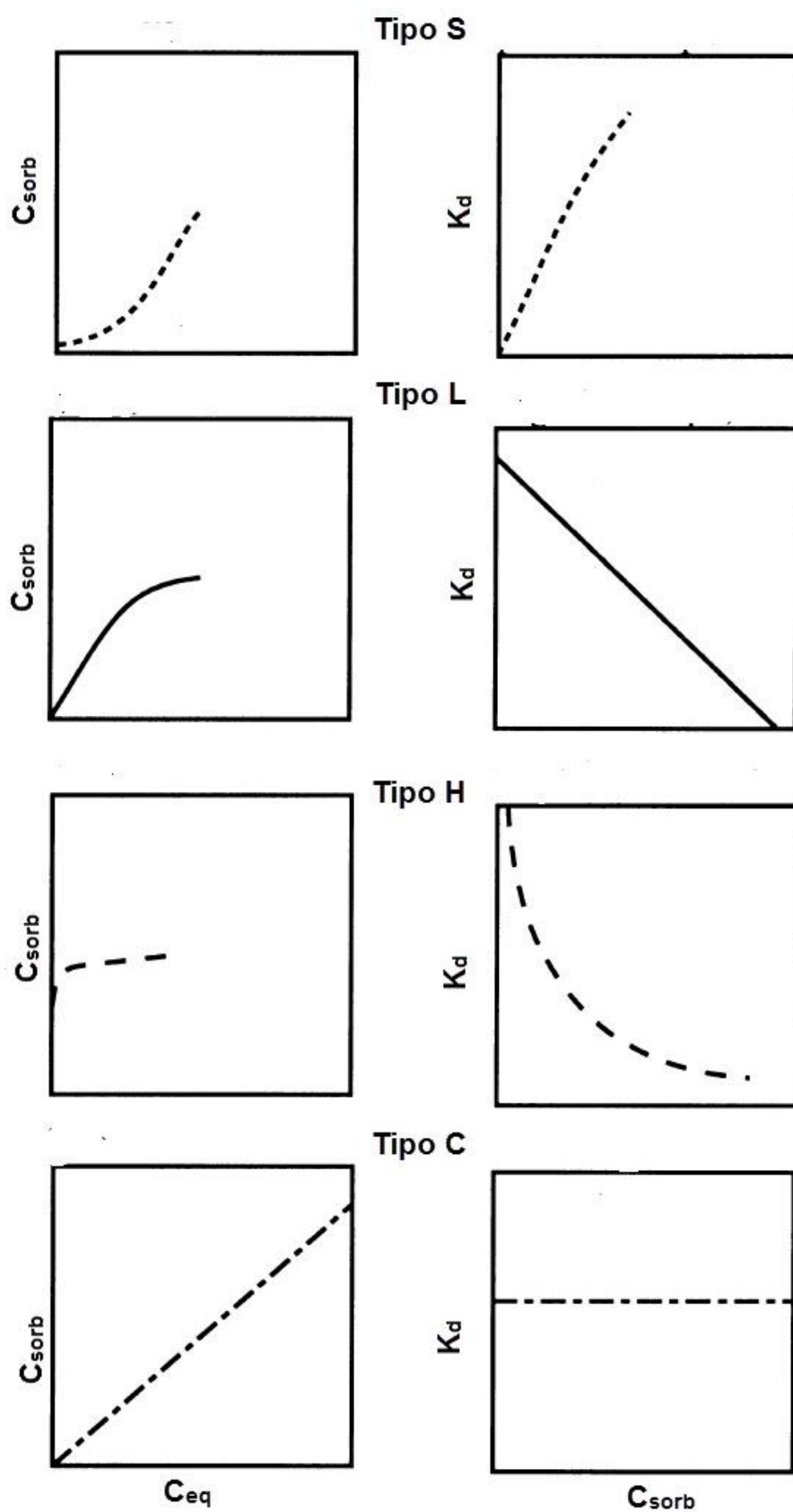


FIGURA 2 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (S - SIGMOIDAL; L - LANGMUIR; H - ALTA (HIGH AFFINITY); C - CONSTANTE). FONTE: ADAPTADO DE HINZ (2001).

Para a isoterma tipo L, de Langmuir, a inclinação da curva rapidamente cai com o aumento da concentração do adsorvente devido a saturação dos sítios de adsorção e recobrimento da superfície. Com a isoterma tipo H (do inglês *High affinity*) ocorre alta afinidade entre a superfície do sorvente e o sorvato, sendo característica de adsorção com complexos de esfera-interna. Já para a isoterma tipo C (do inglês *constant partition*), os sítios de ligação permanecem constantes em toda faixa de concentração do sorvente.

Além das isotermas convencionais, gráficos de K_d versus C_{sorb} são utilizados para identificação da categoria das isotermas. Nesses gráficos, diante da saturação de sítios de sorção, o K_d aumenta inicialmente para curvas tipo S, diminui para curvas tipo L e H e permanece constante para curvas tipo C (SPOSITO, 2008) (FIGURA 3).

A fim de modelar às reações de equilíbrio relacionadas ao balanço de massa e de carga e obter parâmetros específicos dos componentes que descrevam quantitativamente a sorção em um determinado ambiente, as isotermas vêm sendo aplicadas como modelos matemáticos (HINZ, 2001). Nesse sentido, a classificação de Giles *et al.* (1974), que se baseia numa avaliação qualitativa das isotermas de sorção através da pura observação do formato e da curvatura da isoterma, pode ser utilizada como indicativo na dedução do modelo matemático mais adequado a ser aplicado na modelização das isotermas (HINZ, 2001). De modo geral, isotermas de sorção baseadas nos modelos de Langmuir, Freundlich e linear têm sido utilizadas na modelagem da adsorção de íons metálicos (ESSINGTON, 2004).

A isoterma tipo L vem sendo descrita pela equação de Langmuir (SPOSITO, 2008) (2):

$$C_{sorb} = \frac{bK_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (2)$$

Onde b e K_L são parâmetros ajustáveis. Nesse modelo, b é definido como sorção máxima, apresentando a unidade do C_{sorb} . A constante de sorção K_L , é a medida da intensidade da isoterma de sorção ($L \text{ kg}^{-1}$ do sorvente). A constante de sorção bK_L é a inclinação inicial, ou seja, a inclinação da isoterma quando C_{eq} se aproxima de zero (ESSINGTON, 2004).

Tendo como modelo a cinética de gases, a isoterma de Langmuir (1918) admite que: a superfície de adsorção é homogênea, e todos os sítios são idênticos nas suas características (1); a adsorção é localizada em sítios específicos na superfície (2); as espécies adsorvidas não interagem entre si (3); o calor ou energia de adsorção permanece constante em toda a superfície (4); a energia de adsorção e o volume da monocamada são independentes da temperatura (5); formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas na superfície encontrando uma adsorção máxima de acordo com a saturação dos sítios pelo adsorvato (6). O equilíbrio é alcançado (7). Dessa forma, é possível calcular um valor estimado da adsorção máxima a partir do modelo de Langmuir.

As isotermas do tipo H, S e C podem ser descritas pela equação de Freundlich (ESSINGTON, 2004) (3):

$$C_{sorb} = K_F C_{eq}^N \quad (3)$$

Onde C_{eq} (mmol L^{-1}) é a concentração de equilíbrio na solução; C_{sorb} (mmol kg^{-1}) é o metal sorvido em equilíbrio; K_F e N são parâmetros ajustáveis positivos. N é a medida da inflexão da curva na modelização da isoterma, e representa a heterogeneidade dos sítios de sorção na superfície do sorvente. Se o valor de N se aproxima de zero ($N < 1$), a heterogeneidade dos sítios de superfície aumenta, indicando que há uma ampla distribuição de tipos de sítios de sorção, com maior afinidade do sorvato pelo adsorvente à baixa concentração. Por outro lado, se N se aproxima de 1, a homogeneidade de sítios aumenta (ESSINGTON, 2004), sendo que $N > 1$ é indicativo de processos de sorção competitivos em que o metal pode estar envolvido, com a inibição do metal à baixa concentração.

A isoterma de Freundlich (1939) é um modelo empírico e pressupõe que: a superfície de adsorção é heterogênea (1); a energia de adsorção decresce à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo sorvato (2), não predizendo uma saturação de superfície pelo sorvato.

Para modelização das isotermas do tipo C ou linear é geralmente sugerido quantificação por meio da expressão (ESSINGTON, 2004 e SPARKS, 2003) (4):

$$C_{sorb} = K_d C_{eq} \quad (4)$$

No mecanismo de partição, a sorção sofre pouca influência da temperatura e não ocorrem reações de competição pela inclusão de outros sorvatos ao meio (SPARKS, 2003).

1.2.4 Reversibilidade da Sorção

Estudos com isotermas de sorção são baseados no equilíbrio entre a concentração do metal em solução e retidos na superfície do sorvente. Este processo apresenta duas fases cinéticas, sendo um estágio inicial rápido e reversível, seguido por um estágio lento e irreversível. Na fase rápida, metais e ligantes inorgânicos, presentes no solo, são retidos em sítios acessíveis na superfície de macropartículas e bordas de filossilicatos sob formas trocáveis, os quais são facilmente dessorvidos. Deve-se considerar que qualquer perturbação no ambiente do solo resultará na alteração da distribuição entre o metal sorvido e presente em solução, em função da manutenção do equilíbrio. Dessa forma, mudanças nas condições do solo, como por exemplo, acidificação, alteração do potencial redox e aumento de ligantes orgânicos, poderão deslocar o equilíbrio, provocando a dessorção de espécies metálicas, em resposta ao reestabelecimento deste equilíbrio (ESSINGTON, 2004).

No estudo de isotermas de sorção, experimentos de dessorção são geralmente implementados visando avaliar a reversibilidade e/ou histerese da retenção de espécies metálicas. Na dessorção, a solução de equilíbrio advinda do experimento de sorção é removida, e o resíduo da fração sólida recebe uma nova solução, com as mesmas características da anterior (e.g., pH, força iônica), porém sem a presença do sorvato. A seguir, o sistema é colocado sob agitação por um determinado tempo que permita o reequilíbrio, então, uma alíquota da solução é coletada e analisada quanto ao teor de sorvato de interesse. Com estes dados, é possível calcular o K_d de dessorção, $K_{d,des}$, que representará a reversibilidade ou

irreversibilidade da sorção, de acordo com a distribuição do sorvato entre a fase sólida ou líquida do novo equilíbrio estabelecido.

Em episódios de contaminação ou poluição do solo por espécies metálicas, o estudo da reversibilidade da sorção desses metais pela matriz do solo tem sido realizado com o emprego de procedimentos tais como extração sequencial, por esquemas de fracionamento do material (DERMONT et al., 2008), extração simples, com testes de lixiviação em batelada (ISO/TS 21268-1 - International Organization for Standardization, 2007) ou em colunas (ISO/TS 21268-3 - International Organization for Standardization, 2007).

Os procedimentos de extração sequencial são utilizados na investigação da associação de metais com substratos do solo. No caso da aplicação de amenizantes em solos contaminados, com a extração sequencial pode-se avaliara redistribuição do metal em diferentes fases da matriz de imobilização, o potencial mecanismo de ligação e o comportamento da lixiviação (DERMONT et al., 2008 e GUO et al., 2006). O esquema de fracionamento determina a ligação do metal com as seguintes frações: (1) trocável; (2) carbonato; (3) óxidos de ferro e manganês; (4) matéria orgânica; (5) silicatos e minerais refratários ou fração residual, de acordo com o protocolo largamente utilizado e proposto por Tessier et al. (1979). No entanto, a extração sequencial pode não ser a melhor alternativa para avaliar solos heterogêneos e com altos níveis de poluição por metais (KENNEDY et al., 2002), caso do presente estudo.

Experimentos com colunas de lixiviação são adequados para analisar a lixiviabilidade e/ou mobilidade dos metais da superfície para a subsuperfície, onde é verificada a influência da percolação descendente de um metal por um agente lixiviante (GUO et al., 2006).

A extração simples é outra ferramenta útil para selecionar o melhor material, ou combinação de materiais, a serem adicionados ao solo. Trata-se de um protocolo de extração química que visa determinar a fração trocável (lábil) ou lixiviável do metal e utiliza um extrator específico (GUO et al., 2006). Esses testes são baseados em procedimentos com propósitos de regulamentação, como o procedimento de lixiviação para caracterização da toxicidade ou TCLP (do inglês *Toxicity characteristic leaching procedure*), originalmente desenvolvido para determinar a disposição final mais adequada de resíduos. No TCLP é utilizado o ácido acético como extrator, simulando a lixiviação de compostos orgânicos a

partir do resíduo sólido (O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010). Outros exemplos são: o procedimento de extração para resíduos (*Waste Extraction Procedure- WET*), procedimento de lixiviação por precipitação sintética (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure - SPLP*) e procedimentos de lixiviação para subsequentes testes químicos e eco-toxicológicos do solo e materiais do solo (ISO/TS 21268-3 - International Organization for Standardization, 2007). Esses testes de lixiviação são ensaios de batelada em curto período (<24h) que visam avaliar a partição dos contaminantes entre a fase sólida e líquida. Cita-se ainda, o protocolo proposto pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN) para extrações simples realizadas com vários valores de pH simultaneamente (pH_{stat} - CEN/TS 14429), o qual permite avaliar mudanças na solubilidade de espécies metálicas caso ocorram mudanças no pH in situ (CEN/TS, 2006).

Estudos de disponibilidade de metais empregam uma variedade de extratores químicos, que podem ser classificados como: fracos (água, água + $CaCl_2$), intermediários (água + NH_4NO_3) ou fortes (ácido acético (HOAc) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)) (FARRELL et al., 2013). No entanto a escolha do extrator deve ser criteriosa, sendo que extratores fortes como o HOAc podem extrair as frações do metal trocável, mas também complexado e sorvido na fase sólida e o EDTA, que é agente quelante, pode extrair além da fase trocável do metal, elementos em ligações e oclusos (ALLOWAY, 1995). Por outro lado, extratores fracos como a água e soluções de sais não levam em consideração a ação de enzimas e ácidos orgânicos provenientes de plantas e micro-organismos, os quais agem na mineralização de nutrientes no solo e como efeito colateral podem mobilizar elementos traços (FARRELL e JONES, 2009). Além disso, estudos apontam que sais fracos, como o $CaCl_2$, podem alterar a composição da solução e interferir na partição do metal, sendo capazes de estimar a fração lábil, mas inadvertidamente dissolver a fração fixa (oclusa, por exemplo) (YOUNG et al., 2000). Entretanto, a extração química dependerá não só do extrator, como do tipo de substrato ou solo e do metal a ser determinado. Estudos com biocarvão como substrato para plantas revelaram que extração de Pb em água melhor se correlaciona com a captação de Pb por plantas, comparativamente a extração com $CaCl_2$ 0.01 M, de EDTA 0.05 M, de HOAc 0.5 M e de NH_4NO_3 1 M (FARRELL et al., 2013).

Subsequente à extração simples de metais do solo ou material, a aplicação de ciclos de secagem-molhagem (SM) (do inglês *drying-wetting cycles - DW*), a médio e curto prazo, pode fornecer informações adicionais sobre a reversibilidade do processo de sorção. Estes ciclos visam estudar a dinâmica de interação solo-poluinte ao longo do tempo, pela aceleração do envelhecimento, onde podem ocorrer mudanças nas propriedades das amostras e reações envolvendo minerais (HOUBEN et al., 2013b e ROIG et al., 2007). Experimentos de SM envolvem períodos em que a amostra de solo permanece encharcada com água com subsequente secagem, sendo útil para predizer a dinâmica de metais traços em condições de campo (SASTRE et al., 2004), à medida que objetivam simular episódios de chuva e de estiagem.

1.3 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ESPÉCIES METÁLICAS

1.3.1 Gestão de sítios contaminados por espécies metálicas

O Estado de São Paulo consta de 5.148 casos registrados no Cadastro de Áreas Contaminadas, com cerca de 1.040 áreas potencialmente contaminadas, com 32 % (1.635) em processos de remediação e 11 % (563) reabilitadas para o uso, segundo a última atualização feita em 2014. Em 864 dos casos apresentados os metais estavam entre os principais grupos de contaminantes encontrados (CETESB, 2014).

No Brasil, os valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, incluindo Cd, Cu, Pb, Zn e outros metais ou metaloides, são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução CONAMA 420 de 2009. Essa Resolução aborda a questão das áreas contaminadas ou potencialmente contaminadas, estabelecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas decorrentes de atividades antrópicas de intervenção, onde a avaliação da qualidade do solo se dá com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI).

De acordo com a Resolução CONAMA 420, o órgão ambiental competente deverá normatizar procedimentos para o gerenciamento de áreas

contaminadas visando a avaliação, diagnóstico e reabilitação dessas áreas, de acordo com as etapas a seguir discriminadas:

- Identificação - áreas suspeitas de contaminação são submetidas a avaliação preliminar, caso haja indícios de contaminação será feita a investigação confirmatória com delineamento dos níveis de contaminação existentes no solo e água subterrânea, com amostragem e caracterização das fontes de contaminação, com identificação e quantificação das substâncias tóxicas por meio de análises químicas ou de acordo com normas e procedimentos vigentes;
- Diagnóstico - se são observadas substâncias químicas acima do VI é feita uma investigação detalhada e a avaliação do risco para a área contaminada conforme normativa vigente;
- Intervenção - a partir da etapa de diagnóstico são aplicadas técnicas corretivas para eliminação ou redução do risco pelo qual a área está submetida. Após a implementação de tecnologias de remediação do solo é realizado o monitoramento da persistência da substância tóxica no local ou risco, considerando o uso atual e futuros da área, aplicando-se normas e procedimentos estabelecidos.

1.3.2 Tecnologias de Remediação de Solos

Projetos envolvendo a remediação de solos contaminados com elementos traços são relativamente menos frequentes comparativamente à remediação de locais contaminados com poluentes orgânicos (CETESB, 2014 e DERMONT et al., 2008). Além disso, metais não são degradados pela biota do solo.

De acordo com a FIGURA 1 as opções de tecnologias para tratar a contaminação do solo por metais podem ser classificadas da seguinte forma (DERMONT et al., 2008 e FRTR, 2015):

- a) Imobilização ou extração: para a ação a ser aplicada sobre o metal;
- b) *In situ* ou *ex situ*: denota a localização do processo;
- c) Tipo de tecnologia: métodos de contenção, tratamento físico, químico, térmico ou tratamento biológico.

A variabilidade de formas ou espécies em que o metal se encontra e a influência da matriz do solo afetam a eficiência do tratamento de remediação do solo, bem como a avaliação do risco ambiental (DERMONT et al., 2008).

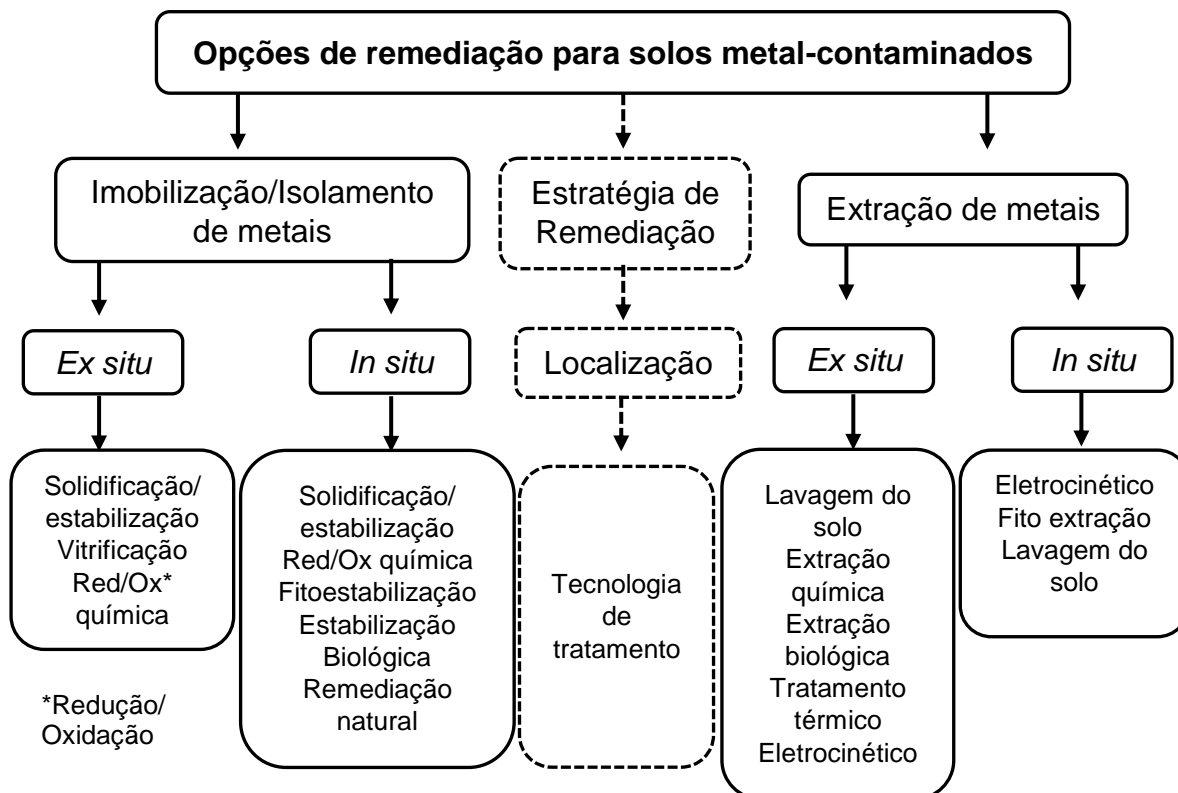


FIGURA 3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO EXISTENTES PARA SOLOS METAL-CONTAMINADOS. ADAPTADO DE DERMONT et al. (2008).

A técnica de imobilização sequestra ou estabiliza o metal, diminuindo o risco de lixiviação da matriz do solo e/ou promovendo o metal às formas de menor solubilidade, toxicidade e biodisponibilidade. Entretanto essa técnica pode não ser permanente efetiva devido ao risco de remobilização do metal que permanece no solo (DERMONT et al., 2008 e KUMPIENE et al., 2008). A imobilização de contaminantes é especialmente útil na descontaminação de vastas áreas, onde técnicas que precedem de escavação do local para a realização do tratamento (*ex situ*) são inviáveis. Por outro lado, métodos de extração oferecem a vantagem da completa descontaminação do local, removendo o metal da matriz do solo. Porém, são técnicas impraticáveis em se tratando de metais fortemente ligados à matriz do solo, ou devido à frequente heterogeneidade da distribuição dos poluentes no local, seja em microescala, nos aspectos relacionados ao comportamento do metal na matriz do solo, e/ou em macro escala considerando

tanto o perfil do solo, assim como a distribuição horizontal do metal na área (DERMONT et al., 2008).

Referente à localização da remediação de solo, as tecnologias podem ser divididas em dois grupos: as realizadas *ex situ* e *in situ*. No processo *ex situ* as técnicas envolvem a remoção do solo para descontaminação e posterior reposição no local de origem ou disposição e aterro adequado. A técnica *in situ* é realizada no local da contaminação, e vem sendo largamente utilizada para remover a contaminação do solo e águas subterrâneas.

Dentre as tecnologias de remediação de solo, a imobilização, lavagem do solo e fitorremediação (fito extração) são consideradas as melhores tecnologias, sendo adotadas em países desenvolvidos (WUANA e OKIEIMEN, 2011). Entretanto, a *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR) estabeleceu uma matriz de seleção para as principais tecnologias de remediação de solos (TABELA 1). Sendo nela descritas a eficiência quanto a remoção de poluentes inorgânicos, e aspectos relacionados aos custos de implantação/manutenção, confiabilidade do tratamento, tempo para que se obtenha o resultado, a disponibilidade da técnica no mercado e se é necessário um sistema de tratamento pela combinação de uma ou mais técnicas.

De acordo com a FRTR, os tratamentos físico-químicos, tanto *ex situ* como *in situ*, apresentam-se como os processos mais eficientes na remediação de solos contaminados por poluentes inorgânicos. No processo *ex situ*, destacam-se as seguintes tecnologias (FRTR, 2015):

- Extração química: utiliza como extrator de metais do solo um fluido aquoso contendo reagentes químicos como ácidos, bases, surfactantes ou agentes quelante (DERMONT et al., 2008);
- Oxidação/redução química: converte compostos metálicos lábeis/tóxicos a formas químicas mais estáveis, com menor labilidade, ou menor toxicidade (DERMONT et al., 2008);

TABELA 1 - MATRIZ DE SELEÇÃO DE TECNOLOGIAS NO TRATAMENTO DE SOLOS, SEDIMENTOS, ROCHAS E LODOS CONTAMINADOS COM POLUENTES INORGÂNICOS. ADAPTADO DE FRTR (2015).

+ Ótimo +/- Médio - Ruim • Nível de eficiência altamente dependente da especificidade do contaminante e sua aplicação	Status de Desenvolvimento	Sistema de Tratamento	Abrangência relativa de custos e performance					Disponibilidade	Poluentes Inorgânicos	
			Operação e Manutenção	Capital	Confiabilidade e Manutenção	Custos Relativos	Tempo			
A.Tratamento biológico <i>In Situ</i>										
1. Bio-ventilação (<i>Bioventing</i>)	+	+	+	+	+	+	+/-	+	-	
2. Biorremediação melhorada	+	+	-	+/-	+/-	+	+/-	+	•	
3. Fitorremediação	+	+	+	+	-	+	-	+/-	+/-	
B. Tratamento Físico/Químico <i>In Situ</i>										
4. Oxidação Química	+	+	-	+/-	+/-	+/-	+	+	•	
5. Separação eletrocinética	+	-	-	+/-	+/-	-	+/-	+/-	+	
6. Fraturação	+	+/-	+/-	-	+/-	+/-	+/-	+	-	
7. Lavagem do solo (<i>Soil Flushing</i>)	+	+	-	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+	
8. Extração do Vapor do Solo	+	-	-	+/-	+	+	+/-	+	-	
9. Solidificação/Estabilização	+	+	+/-	-	+	+	+	+	+	
C. Tratamento Térmico <i>In Situ</i>										
10. Tratamento Térmico	+	-	-	-	+	+/-	+	+	-	
D. Tratamento Biológico <i>Ex Situ</i> (assumindo escavação)										
11. Biopilhas	+	+	+	+	+	+	+/-	+	•	
12. Compostagem	+	+	+	+	+	+	+/-	+	-	
13. <i>Landfarming</i>	+	+	+	+	+	+	+/-	+	-	
14. Fase de lodo (<i>SlurryPhase</i>)	+	-	-	-	+/-	+/-	+/-	+	•	
E. Tratamento Físico/Químico <i>Ex Situ</i> (assumindo escavação)										
15. Extração Química	+	-	-	-	+/-	+/-	+/-	+	+	
16. Redução/Oxidação Química	+	+/-	+/-	-	+	+/-	+	+	+	
17. Desalogenação	+	+/-	-	-	-	-	+/-	+/-	-	
18. Separação	+	+/-	-	+/-	+	+/-	+	+	+/-	
19. Lavagem do Solo	+	-	-	-	+	+/-	+	+	+/-	
20. Solidificação/Estabilização	+	+/-	+/-	-	+	+	+	+	+	
F. Tratamento Térmico <i>In Situ</i> (assumindo escavação)										
21. Descontaminação com Gás Quente	-	+	-	-	+	+	+	+/-	-	
22. Incineração	+	+	-	-	+/-	-	+	+	-	
23. Queima/Detonação aberta	+	+	-	-	+	+	+	+	-	
24. Pirólise	+	+	-	-	-	-	+	+	-	
25. Dessorção Térmica	+	+	-	-	+/-	+/-	+	+	-	
G. Contenção										
26. Capeamento (<i>LandfillCap</i>)	+	+	+/-	-	+	+	-	+	+/-	
27. Capeamentos alternativos	+	+	+/-	-	+	+	-	+	+/-	
H. Outros Tratamentos										
28. Escavação, Recuperação, Disposição (<i>off site</i>)	+	+	+	+	+	•	+	+	+/-	

- Solidificação/estabilização, com mistura ou injeção de materiais cimentantes no solo contaminado, onde a solidificação é o processo de troca das características físicas no resíduo para controle e redução da mobilidade dos contaminantes, criando uma barreira física para a lixiviação. Enquanto a estabilização é o processo de tratamento que converte o contaminante à formas de baixa mobilidade através de interações termais e químicas (imobilização) (KUMPIENE et al., 2008; O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010).

Dentre as tecnologias *in situ* mais efetivas estão (FRTR, 2015):

- Separação eletrocinética: utiliza processos eletroquímicos para remover metais de solos, como por exemplo, a eletromigração onde ocorre transporte e troca de espécies químicas dentro do gradiente elétrico, acarretando a captura dos contaminantes (FERNANDES et al., 2012);
- Lavagem do solo: utiliza injeção de água ou fluido aquoso contendo um reagente químico para aumentar a solubilização do metal objetivando a extração por bombeamento (DERMONT et al., 2008) e;
- Solidificação/estabilização.

Entretanto, apesar das tecnologias citadas, tanto *in situ* quanto *ex situ*, estarem bem desenvolvidas, ou seja, implementadas como parte da solução final em inúmeros locais, as mesmas não são atrativas do ponto de vista de capital e/ou custo de operação e manutenção, ou ainda quanto ao sistema de tratamento, quando é preciso lançar mão de mais de uma técnica de remediação (FRTR, 2015)

Uma das alternativas para este impasse, seria a substituição de agentes imobilizadores convencionalmente utilizados na técnica de solidificação/estabilização *in situ*, por materiais de baixo custo. Neste caso, amenizantes reativos comumente utilizados, como por exemplo, materiais com base de fosfatos ou carbonatos, calcário, óxidos e hidróxidos, ferro zero valente e silicatos de cálcio (com ou sem sulfato) (O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010) poderiam ser substituídos por subprodutos sólidos não-tóxicos, oriundos da

indústria (GUO et al., 2006 e KUMPIENE et al., 2008). Estes rejeitos geralmente estão disponíveis em grande quantidade e são pouco onerosos, e a utilização dos mesmos ainda oferece uma abordagem ambientalmente amigável (uso de resíduos para tratamento de resíduos), dando uma destinação final com valor agregado para subprodutos antes dispostos em lixões ou aterros.

No tratamento por solidificação/estabilização *in situ*, quando a estabilização se dá somente pelo uso de meios químicos, a técnica é definida como estabilização química. Esta ramificação compreende os procedimentos no qual são empregados materiais amenizantes capazes de adsorver, complexar ou (co)precipitar elementos traço (KUMPIENE et al., 2008). Por outro lado, diferentes denominações são encontradas na literatura referente ao uso de materiais alternativos na estabilização de elementos tóxicos, cita-se estabilização *in situ*, remediação natural assistida, imobilização química ou reabilitação usando amenizantes.

Provavelmente a técnica de remediação de solos pelo uso de amenizantes tenha sua origem em práticas de cultivo, como uso de corretivos de solos agriculturáveis, como a aplicação de calcário e matéria-orgânica (KUMPIENE et al., 2008; O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010), e na técnica de *fitoestabilização assistida* (KUMPIENE et al., 2008). Nessa técnica, espécies de plantas imobilizam contaminantes na região da rizosfera, auxiliadas por amenizantes que contribuem para imobilização do contaminante, melhoram as condições do solo e o crescimento vegetativo das plantas (CONESA et al., 2012; HOUBEN et al., 2013a).

Como exemplos de materiais estabilizantes inorgânicos podemos citar: o cimento Portland, cinzas volantes, aciara de ferro, carbonato de cálcio, óxidos de ferro e manganês, ferro zero valente, carvão, zeólitas, sulfatos, sílica, argilas (bentonite, caulinita, vermiculita) e resíduos de bauxita (lama vermelha) (GUO et al., 2006; O'DAY e VLASSOPOULOS, 2010). Para materiais orgânicos, cita-se: produtos de compostagem, resíduos agrícolas, esterco de aviário e da bovinocultura, e do beneficiamento de grãos (casca de arroz), lodo de esgoto e betumes (GUO et al., 2006; WUANA e OKIEMEN, 2011).

Outro fator preponderante a se considerar na escolha do amenizante é o tipo de contaminante a ser remediado, sua afinidade pelas frações do solo (sulfetos, fosfatos, dentre outros) e pelo material imobilizador (KUMPIENE et al.,

2008). Carbonatos, fosfatos, argilas e outros materiais capazes de elevar o pH, como cinzas volantes, são eficientes no controle da mobilidade do Cu (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Por outro lado, o Cu apresenta maior afinidade pela matéria-orgânica (MO), quando comparado ao Pb, Cd e Zn. Entretanto, os compostos melhor adaptados para a imobilização, tanto de Cu como de Cd, Pb e Zn, devem apresentar alto grau de maturação e ácidos orgânicos não solúveis com alta massa molar (KUMPIENE et al., 2008; PÉREZ-ESTEBAN et al., 2013; TAPIA et al., 2010). As argilas e materiais alcalinos são os mais eficientes na imobilização de Zn a partir de solos contaminados (KUMPIENE et al., 2008). A maior afinidade do Pb se dá por materiais contendo fósforo, que reduzem a mobilidade iônica do Pb por troca e precipitação de minerais tipo piromorfita $[Pb_5(PO_4)_3X; X = F, Cl, B \text{ ou } OH]$ (MIRETZKY e FERNANDEZ-CIRELLI, 2008). O Cd apresenta afinidade por grupamentos da matéria orgânica contendo enxofre e ainda por óxidos de ferro e manganês (TAPIA et al., 2010). De modo geral, materiais que promovem condições ligeiramente alcalinas ao solo favorecem a imobilização Cd, Cu, Pb e Zn, sendo que a lixiviação destes elementos é pH-dependente. Adicionalmente, amenizantes contendo fósforo, ferro ou ainda argila são similarmente indicados para Cu, Pb e Zn (KUMPIENE et al., 2008).

1.3.3 Materiais candidatos para a remediação *in situ* de espécies metálicas do solo

1.3.3.1 Biocarvão (“*Biochar*”):

1.3.3.1.1 Definição de biocarvão (“*Biochar*”) e biomassas empregadas para sua síntese

O carbono pirogênico, também chamado de biocarvão ou “*biochar*”, “*black carbon*” e outros, é derivado da pirólise total ou parcial de materiais lignocelulósicos, composto principalmente de unidades poliaromáticas condensadas, deficientes em hidrogênio e oxigênio, com diferentes tamanhos e níveis organizacionais (KRAMER et al., 2004).

O biocarvão pode ser produzido por processo de pirólise semelhante ao utilizado na indústria do carvão vegetal, porém se distingue pelas suas funções (i)

como melhorador das propriedades e da qualidade do solo, retendo alta umidade e nutrientes e com incrementos na atividade microbiana, favorecendo a produtividade das culturas (LEHMANN et al., 2011, NOVAK et al., 2009, NOVOTNY et al., 2007), e ainda (ii) por ser sequestrante do CO₂ da atmosfera para o solo, diminuindo o aquecimento global. Resumidamente, este processo ocorre pela absorção de CO₂ atmosférico pelas plantas, que é estocado em sua biomassa através da fotossíntese. Um percentual de 30 - 50% do C da biomassa pode ser convertido em biocarvão estável por processo de pirólise com aquecimento em condições limitadas de oxigênio e temperaturas relativamente baixas (LEHMANN, 2007). Dessa forma, a incorporação do “*biochar*” no solo tem o potencial de estocar o C atmosférico na fase sólida, evitando sua mineralização e posterior perda de CO₂ para a atmosfera (MAŠEK et al., 2013). Pesquisas apontam que o C aportado ao solo via biocarvão pode permanecer por centenas a milhares de anos (LEHMANN, 2007 e MCBEATH et al., 2014). Sendo esta recalcitrância atribuída à sua composição primária em estruturas aromáticas condensadas (MCBEATH et al., 2014; NOVOTNY et al., 2007). Adicionalmente, o processo gera um produto líquido, o bio-óleo, contribuindo para (iii) produzir energia e ainda oferece uma alternativa para (iv) disposição de resíduos orgânicos (ÖZÇİMEN e ERSOY-MERİÇBOYU, 2010).

Esforços têm sido realizados no sentido de produzir *biochar* a partir de biomassas renováveis e sob a forma de subprodutos da indústria e da agricultura. No presente trabalho, foram utilizados o farelo de mamona, o pericarpo (casca) de coco verde, o bagaço da cana de açúcar, a coivara de eucalipto e a planta aquática aguapé.

A produção brasileira de bagas de mamona, em 2014, foi de 37.900 toneladas (IBGE, 2014) e o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mamona (FIGUEIREDO et al., 2009). A importância da mamona se deve aos vários usos do óleo de mamona, podendo este ser empregado na produção de biocombustíveis, na composição de tintas, sabões, cosméticos, germicidas, lubrificantes, adesivos, inseticidas e tintas para impressão (SILVA et al., 2014). As bagas da mamona são prensadas e o óleo de mamona é extraído, sendo que, diferentemente dos demais óleos vegetais, sua composição consta de 90 % de ácido ricinoléico sobre o total de ácidos graxos. Após a extração por solvente, a torta de mamona (agora chamada de farelo de mamona) é o principal subproduto

usado para produzir *biochar*. Mundialmente são produzidos em torno de 642×10^3 t de farelo de mamona por ano (LIMA et al., 2011). Embora seja utilizada como um fertilizante, apresentando um teor elevado de proteínas ($290 - 390 \text{ g kg}^{-1}$) e macro nutrientes, o uso desta biomassa como ração para animais é restringido devido à sua conhecida toxicidade, uma vez que contém a glicoproteína ricina, o alcaloide ricinina, e o complexo alérgeno CB-1A. A mudança da estrutura por meio de processos térmicos pode ser usada para agregar valor a esse subproduto (SILVA et al., 2014).

Para o coco verde, 1,9 milhões de t foram geradas no Brasil em 2014 (IBGE, 2014), com cerca de 1,75 kg de resíduos gerados para cada coco na forma de pericarpo. Esse material pode levar cerca de 10 anos para se degradar. Esses resíduos apresentam forma côncava e nos lixões podem reter a água da chuva, permitindo o desenvolvimento do *Aedes aegypti*, mosquito transmissor da dengue, *chikungunya* e febre amarela, entre outras viroses, principalmente em países com climas tropicais (BANERJEE et al., 2013), como o Brasil.

Em 2014, 700 milhões de t de cana foram produzidos no Brasil (IBGE, 2014). Na indústria, cerca de 40% do bagaço gerado a partir da produção de açúcar e etanol é usado para a produção de vapor para caldeiras e para a produção de energia elétrica, ao passo que os 60% restantes constituem um problema ambiental. Os usos potenciais deste material incluem a produção de bioetanol, *biochar* e bio-óleo, ou diesel verde e biogás, ou singás.

Outra matéria-prima de importância econômica no Brasil é a madeira de eucalipto, sendo que a corrente área plantada de florestas de eucalipto consta de 5,4 milhões de hectares (IBÁ, 2014). Os resíduos da cultura do eucalipto são gerados a partir da própria cultura, desde a remoção da vegetação natural nas florestas, em diferentes estágios de regeneração, o desbaste e a eliminação da floresta primária, as quais fornecem biomassas adequadas para a produção de biocarvão.

O aguapé é uma planta aquática recalcitrante, nativa da bacia amazônica, que tem sido utilizada no tratamento de águas residuais, devido à sua rápida taxa de crescimento e natureza robusta, absorvendo poluentes inorgânicos e orgânicos do corpo hídrico. A geração anual de aguapé na planície de inundação do Brasil no Rio Paraguai é estimada em $0,8 - 2,4 \times 10^7$ t de biomassa seca (BERGIER et al., 2012). Somam-se a isto, os efeitos benéficos do uso do

biocarvão de aguapé como condicionador do solo, com constatação de incrementos na fertilidade e estoques de carbono (MASTO et al., 2013).

1.3.3.1.2 Pirólise de biomassas lignocelulósicas: condições e produtos gerados

A pirólise é a decomposição térmica ocorrendo em atmosfera limitante de oxigênio ou mesmo em sua ausência, sendo um processo comumente utilizado para a conversão da biomassa em produtos com valor agregado incluindo o biogás (gás não condensável), bio-óleo (pirolenhoso) e biocarvão (BRIDGWATER, 2012). Esses três produtos são permanentemente resultado do processo de pirólise, porém como mostrado na FIGURA 4, o ajustamento das condições do processo influenciará muito na proporção do rendimento de produtos (BRIDGWATER, 2012).

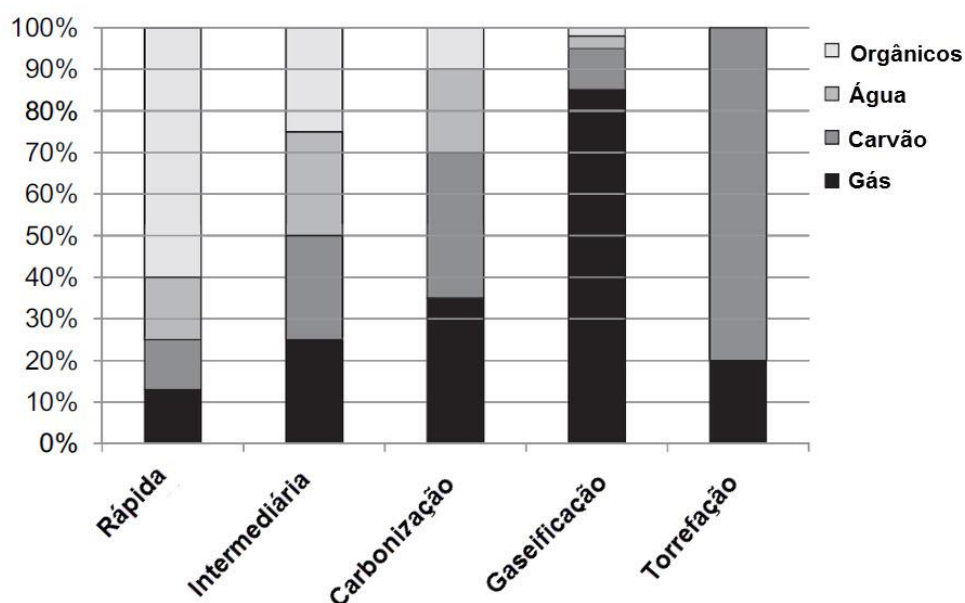


FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS DE ACORDO COM AS DIFERENTES FORMAS DE PIRÓLISE. ADAPTADO DE BRIDGWATER (2012).

Temperaturas de pirólise mais baixas somadas a tempos de residência mais longos favorecem a produção do carvão (KWAPINSKI et al., 2010). Exemplo dessas condições é a carbonização ou pirólise lenta (ISAHAK et al. 2012), com temperaturas de reação de pirólise até ~400 °C e tempos de residência de horas a dias; e a torrefação realizada a ~290 °C e tempos de residência de ~10-60 min (BRIDGWATER, 2012). Por outro lado, altas temperaturas e longos tempos de

residência aumentam a conversão da biomassa a gás, como no caso da gaseificação (~750 - 900 °C) (BRIDGWATER, 2012). O rendimento de produtos líquidos se encontra favorecido à temperaturas moderadas com curtos tempos de residência, como exemplos temos a pirólise rápida e a intermediária, com tempos de residência de ~1 s e ~30 s, respectivamente, em temperaturas de processo de ~500 °C (BRIDGWATER, 2012).

No processo de pirólise, através do calor empregado, ocorre o rompimento de diversas ligações das macromoléculas da biomassa, como a hemicelulose, a celulose e a lignina. Da pirólise da hemicelulose resultam gases não-condensáveis (primariamente CO, CO₂, H₂ e CH₄), componentes orgânicos de baixo peso molecular (aldeídos, ácidos carboxílicos, alcanos e éteres) e uma certa quantidade de água. Para decomposição da celulose via pirólise, o mecanismo Waterloo é um dos mais aceitos, o qual é baseado em três reações primárias, (a) fragmentação para gerar álcoois, hidróxiacetaldéidos, ácidos e outros carbonílicos; (b) despolimerização a levoglucosano e outros anidro-açúcares primários; (c) desidratação a carvão, gases e água (VAN DE VELDEN et al., 2010). Por fim, a lignina gera carvão, gases não-condensáveis, vapores condensáveis e aerossóis líquidos (ANTAL e GRONLI, 2003).

A partir do estudo termogravimétrico dos constituintes individuais da biomassa, à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com aquecimento até 900 °C, a pirólise da biomassa lignocelulósica pode ser dividida em quatro estágios bem definidos (YANG et al., 2007):

- 1 Evolução da umidade (da temperatura ambiente até ~150 °C);
- 2 Decomposição da hemicelulose na faixa de 220 - 315 °C, com um máximo de perda de massa a 268 °C, apresentando um residual sólido (~20%) mesmo a 900 °C;
- 3 Decomposição da celulose numa faixa de temperatura de 315 - 400 °C, com seu máximo observado a 355 °C, sendo que com 400 °C há um mínimo de residual, com a celulose completamente pirolisada;
- 4 Decomposição da lignina, que ocorre muito lentamente na faixa de temperatura de 150 - 900 °C, podendo haver, como se observa, sobreposição com as etapas anteriores. Esta fase produz mais resíduos sólidos do que a pirólise da celulose e hemicelulose, com ~46 % de massa remanescente.

Os diferentes estágios de decomposição são coerentes com a natureza química e estrutura inerente dos constituintes da biomassa lignocelulósica. A hemicelulose representa o polímero mais lábil, formado por uma mistura de monossacarídeos heterogêneos ramificados, sendo primariamente a xilose e outros (glucose, manose, galactose e arabinose, etc), além de ácidos metilglicurônico e galacturônico (MCKENDRY, 2002 e YANG et al., 2007). Por outro lado, a celulose apresenta alta estabilidade térmica devido a estrutura ordenada da cadeia polimérica longa e sem ramificações de β -D-glicose, formada pela glucose, como o único tipo de monossacarídeo, na forma piranósica, mantidas juntas por uma ligação glicosídica β -1,4 (MCKENDRY 2002 e YANG et al., 2007). A lignina apresenta-se como macromolécula mais estável, com muitos anéis aromáticos (YANG et al., 2007), tida como estrutura amorfa formada por uma rede tridimensional de fenilpropano, o qual é composto de três cadeias de carbono anexados a anéis de seis átomos de carbono (MCKENDRY, 2002).

O termo “bio-óleo” tem sido largamente utilizado para descrever os produtos líquidos da pirólise, porém esse produto é imiscível em combustíveis derivados de petróleo, por ser altamente oxigenado (30 - 40%) (BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo apresenta uma coloração marrom escura, com composição química muito complexa, sendo corrosivo, viscoso e relativamente instável. Este produto líquido pode ser considerado um micro emulsão em que ocorre a estabilização de uma fase descontínua de macromoléculas da lignina pirolítica pela fase contínua formada por uma solução aquosa oriunda da decomposição da holocelulose (celulose, hemicelulose e outras como substâncias pécicas). Essa estabilização pode ocorrer através de mecanismos como pontes de hidrogênio (BRIDGWATER, 2012).

A fração aquosa representa geralmente 70 % do bio-óleo, enquanto que a fração orgânica, de interesse no uso como biocombustível, consta dos 30 % restantes (WRIGHT et al., 2010). A fase aquosa é composta de grande quantidade de água, em torno de 70% (m/m) (MANTILLA et al., 2014). Esse percentual é proveniente da umidade da biomassa e dos produtos de reações durante a pirólise. Na fase aquosa, geralmente, estão presentes ácidos voláteis, álcoois e açúcares (SIPILÄ et al., 1998). Na composição da fase orgânica o conteúdo de água é mínimo, com resultados na faixa de 1 - 6 % (MANTILLA et al., 2014 e YANG et al., 2014), os demais constituintes são dependentes da biomassa

de origem, porém relacionados principalmente a decomposição da lignina e celulose (YANG et al., 2014).

Na decomposição térmica inicial um dos anidro-açúcares comumente detectado na composição de bio-óleos é o levoglucosano (ALVAREZ et al., 2014 e KANAUIA et al., 2014). Na formação do levoglucosano a ligação glicosídica 1,4 sofre clivagem pela reação acetal entre o C-1 e o C-6, envolvendo o radical hidroxil oriundo do C-6, ocorrendo então a coalescência entre o radical livre hidroxil e a ligação glicosídica rompida no C-4 (DA CUNHA, 2007 e ISAHAK et al., 2012) (FIGURA 5). Outros compostos gerados via decomposição da celulose são: levoglucosenona, furfural, furanos substituídos e inúmeras moléculas pequenas incluindo aldeídos e cetonas, sendo estes constituintes comumente detectados no bio-óleo (ISAHAK et al., 2012 e KANAUIA et al., 2014).

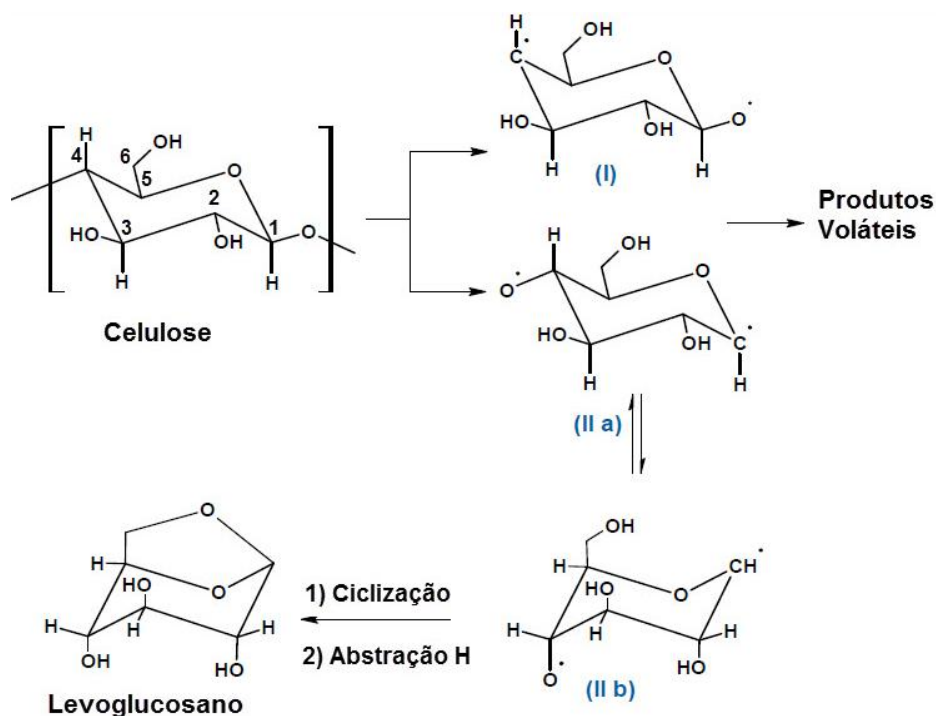


FIGURA 5 - MECANISMO PARA A FORMAÇÃO DO LEVOGLUCOSANO A PARTIR DA PIRÓLISE DA CELULOSE. ADAPTADO DE DA CUNHA (2007).

A decomposição da lignina leva a formação de fenóis, como benzenodióis (catecol), alqui-fenóis e metóxi-fenóis, dos quais guaiacol e siringol são geralmente detectados no bio-óleo (ALVAREZ et al., 2014; KANAUIA et al., 2014).

Os compostos geralmente presentes no bio-óleo gerados a partir da pirólise da hemicelulose são anidro-açúcares, aldeídos, furanos, acetonas e ácidos, como exemplos podemos citar: anidro xilopiranosose, acetaldeído, 2-metil

furano, 1-hidróxi-2-propanona e ácido acético, respectivamente (ISAHAK et al., 2012). Aos ácidos carboxílicos, como por exemplo, ácidos acéticos e fórmicos, é atribuída a característica de acidez acentuada no bio-óleo, que oscila na faixa de pH de 2,0 - 3,0 (YANG et al., 2014).

1.3.3.2 Subprodutos industriais

Dentre os subprodutos industriais estudados neste trabalho estão resíduos de areia verde de fundição, cinza de casca de arroz e finos de carvão vegetal, os quais foram utilizados como candidatos na remediação de solos.

A areia verde de fundição é um resíduo sólido gerado após seu uso como molde, onde é depositado o metal fundido para a fabricação de peças de ferro fundido (LEE et al., 2004a, 2004b). Aproximadamente 2 milhões de t de resíduos de areia de fundição são depositados em aterros no Brasil (FERREIRA et al., 2014), gerando custos ao setor de metalurgia.

A areia verde consiste da mistura de areia de sílica de alta qualidade (85 - 95 %), argila bentonita (4 - 10 %), como ligante, um aditivo carbonáceo (2 - 10 %), como melhorador da superfície de moldagem, e água (2 - 5 %) (SIDDIQUE et al., 2010). O conteúdo de carbono também evita a fusão da areia durante a moldagem e é responsável pela cor verde escura característica do resíduo de areia verde exaurida (SIDDIQUE et al., 2010).

O pó de carvão e a bentonita podem gerar sítios de sorção para as espécies metálicas, já as partículas de ferro podem elevar o pH da solução, favorecendo a precipitação de metais como hidróxidos. Além disso, os metais podem ser removidos da solução por reações redox (LEE et al., 2004a, 2004b).

Em 2014, a produção de ferro bruto foi em torno de 28,6 milhões de t a partir da indústria metalúrgica (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014). O elemento termo redutor utilizado nos altos fornos pode ser tanto o carvão vegetal como o carvão mineral. Entretanto, este processo é limitado, no caso do uso de carvão vegetal, pela geração de finos de carvão (moinha) que pode ser de até 25%, devido à alta friabilidade do carvão vegetal (QUIRINO, 1991). Este resíduo sólido não pode ser usado no processo siderúrgico porque apresenta granulometria abaixo das especificações de carregamento do alto forno (abaixo de 9,52 mm).

A colheita de arroz em 2014 foi de 12,2 milhões de t (IBGE, 2014). A cinza de casca de arroz é um subproduto gerado em grandes quantidades, sendo um sólido produzido da fábrica de processamento de arroz após a queima de casca de arroz (NAIYA et al., 2009). Esta biomassa representa em torno de 20 % dos grãos de arroz colhidos.

1.3.3.3 Aplicações ambientais de subprodutos industriais e biocarvões

Dependendo das propriedades físico-químicas de subprodutos industriais e biocarvões, esses materiais podem ser adequados para uso em estratégias de remediação como materiais amenizantes, tendo como objetivo a imobilização de espécies metálicas em solos contaminados. Dessa forma, o conteúdo de metais na solução do solo decresce devido a interação com a superfície solo + amenizante, o que se dá por processos de sorção, troca de cátions, precipitação ou incrementos do pH do meio e da capacidade tamponadora. Nesta seção são apresentados alguns trabalhos sobre o uso potencial de alguns resíduos da indústria e biocarvões na remediação de solos e água contaminados por espécies metálicas.

No caso de subprodutos industriais, a incorporação de cinzas de fornos da indústria cimenteira e resíduos da indústria de açúcar de beterraba a solos metal-contaminados (inundados) resultou no decréscimo de Cd e Pb solúveis em água. Esses materiais apresentaram alta alcalinidade, alto conteúdo de Ca e carbonato de cálcio total e induziram efeitos semelhantes a calagem na imobilização de metais, com elevação do pH, promovendo a sorção, especialmente, por precipitação de metais (SHAHEEN e RINKLEBE, 2015).

Para os subprodutos industriais avaliados no presente estudo, a literatura apresenta resultados baseados, principalmente, no tratamento de águas contaminadas. A areia verde de fundição demonstrou ser um meio efetivo para uso em barreiras reativas permeáveis comparáveis a partículas de ferro zero valente na remoção de zinco para tratamento de águas subterrâneas (LEE et al., 2004b). Os finos de carvão vegetal precedidos da etapa de oxidação apresentam boa capacidade de complexação de íons cobre e vanádio (ANGELO et al., 2013). A cinza de casca de arroz apresentou potencial na remoção de Cd, Ni, Pb e Zn a partir de soluções aquosas (NAIYA et al., 2009; SRIVASTAVA et al., 2008, 2009).

Diversos estudos apontam a eficácia do uso do biocarvão como material na remediação de solos *in situ*, principalmente devido a sua alta capacidade de retenção (altos valores de K_d) e elevações dos valores de pH, podendo ser a soma desses efeitos, ou um ou outro dependendo do tipo de biomassa e condições de pirólise. A aplicação de biocarvões de miscanto (600 °C) a solos contaminados (taxa de 10 %) resultou na remoção de 71 %, 87 % e 92 %, de Cd, Zn e Pb, respectivamente. Esses biocarvões foram igualmente eficientes a calagem (adição de CaCO_3 ao solo). Adicionalmente, o crescimento de canola se deu normalmente em condições de calagem e aplicação de biocarvão (10%) ao solo (HOUBEN et al., 2013b). Soma-se a isto, o efeito benéfico no fornecimento de nutrientes prontamente disponíveis para o crescimento de colza pelo biocarvão (HOUBEN et al., 2013b). Dessa forma, a aplicação de biocarvões a solos contaminados pode ser uma estratégia adequada de fitoestabilização (fitoestabilização assistida), tanto do ponto vista econômico como ambiental (CONESA et al., 2012).

Em solos de área militar, contaminados com chumbo, a incorporação de 20 % de biocarvão derivado de palha de soja resultou na redução de mais de 90 % da lixiviação de Pb. A imobilização foi relacionada principalmente com a formação de compostos Pb-fosfato, devido ao fósforo da constituição do biocarvão (MOON et al., 2013). A solubilidade de cádmio em solos contaminados decresceu através da indução da alcalinidade do solo proporcionada por biocarvões de madeira dura (BEESLEY et al., 2010). Uma expressiva imobilização de Pb com biocarvão produzidos à baixa temperatura resultou no aumento do deslocamento de Ca, K e P disponíveis na solução do solo, revelando prováveis mecanismos de troca de cátions com o metal (UCHIMIYA et al., 2012). Os biocarvões têm demonstrado perspectivas na retenção de metais no solo, especialmente quando a pirólise ocorre à temperaturas consideradas baixas (< 600 °C), devido ao teor de funções orgânicas oxigenadas que ainda permanece na biomassa pirolisada (AHMAD et al., 2013). Como exemplo temos a produção de biocarvão com casca de semente de algodão (350 °C), que apresentou alta sorção de Cd e Pb a partir de solos contaminados, sendo este efeito relacionado a ligação dos metais com grupos funcionais contendo oxigenados da superfície do biocarvão (UCHIMIYA et al., 2011)

A imobilização de espécies metálicas a partir de solos contaminado por biocarvões ou subprodutos industriais pode ser dependente da interação desses materiais com o tipo de solo a ser remediado. Nesse sentido, três diferentes solos (Planossolo, Cambissolo e Chernossolo) foram tratados com 1 e 3 % de biocarvão derivado de madeira (*wood-chip*). A extratabilidade (com NH_4NO_3) de espécies metálicas catiônicas (Al, Cd, Cu, Mn e Pb) decresceu com aplicação de biocarvão no Planossolo (solo arenoso, com pH ácido e baixo conteúdo de DOC e CEC) e cambissolo (com pH levemente ácido), porém não foram verificadas alterações para o Chernossolo (pH neutro). A imobilização de espécies metálicas foi relacionada, principalmente, com o pH solo, sendo que outros fatores como condutividade elétrica, teor de carbono orgânico e de carbono orgânico dissolvido se correlacionaram com o tipo de solo e metal estudado.

No caso de subprodutos industriais, a aplicação de resíduos de bauxita e resíduos do tratamento de águas (ricos em alumínio) a solos metal-contaminados, resultou em taxas mais eficientes de redução da extração de metal(lóides) a partir de um solo mais arenoso e mais ácido, reduzindo 88 - 87% do As e 68 - 86% do Cu, comparativamente a um solo mais argiloso e com maior conteúdo de carbono orgânico, no qual houve redução de 34 a 57% de As e 52 - 34 % de Pb (SILVETTI et al., 2014).

A imobilização de metais pela incorporação de biocarvão ao solo nem sempre ocorre para todos os casos de remediação. Isto porque, dependendo das condições de pirólise e do tipo de biomassa empregada, o biocarvão pode indesejadamente incorporar carbono orgânico dissolvido ao solo, aumentando a mobilidade de espécies metálicas (BOLAN et al., 2014). Como exemplo, podemos citar a aplicação de biocarvão derivado de madeira dura a um solo com contaminação multielementar (As, Cd, Cu e Zn), onde ocorreu a imobilização de Cd e Zn com mobilização de Cu e As. A adição de *biochar* promoveu a elevação do pH, o que propiciou o aumento do conteúdo de COD propiciando a lixiviação de Cu. Já a elevação de As em solução, se deveu a elevação do pH daquele solo (~7,5) (BEESLEY et al., 2010).

Além de acessar a eficiência do amenizante, é preciso assegurar e monitorar a imobilização do metal ao longo do tempo (BOLAN et al., 2014). A investigação do efeito da aplicação de seis amenizantes de base orgânica e mineral em solos metal-contaminados na lixiviação de Cd, Pb e Zn foi realizada

ao longo de 98 dias. A incorporação de carbonato de cálcio, resíduos de usinagem (ferro zero valente), esterco de gado, cinzas volantes, bentonita e farinha de ossos ao solo revelou um decréscimo na lixiviação de Cd e Zn, efeito atribuído ao aumento da alcalinidade das misturas solo+material. Entretanto, a aplicação de farinha de ossos e o esterco de gado promoveram a lixiviação de Pb pela complexação com carbono orgânico dissolvido. Sendo estes aditivos orgânicos, houve enriquecimento de COD na solução de lixiviação, este enriquecimento aumenta a solubilidade de metais, a qual foi, provavelmente, reforçada pelo aumento da alcalinidade dos lixiviados, sendo que as propriedades quelantes do COD são melhoradas pelo aumento do pH (HOUBEN et al., 2012). O efeito da aplicação de biocarvão (miscanto, 600 °C) a solos metal-contaminados (Cd, Pb e Zn) foi avaliado ao longo do tempo (56 dias). A extratabilidade de metais ($0,01 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$) significativamente diminuiu com a adição de biocarvão na primeira hora de experimento, efeito associado a elevação do pH. Além disso, a extratabilidade dos metais continuou diminuindo nos próximos dias, provavelmente devido as reações de envelhecimento no solo (HOUBEN et al., 2013b).

Como fica evidente pelo exposto, existe uma grande heterogeneidade entre materiais orgânicos o que dificulta extrapolação das conclusões de um material para outros, sendo necessários estudos com caracterização exaustiva de cada novo material candidato para uso em estratégias de remediação tanto de solos como de água, bem como uma avaliação da interação solo+metal+amenizantes ao longo do tempo. Estes estudos têm a finalidade de avaliar a influência das propriedades do solo e materiais no processo de sorção e os mecanismos envolvidos na estabilização de espécies metálicas, e ainda assegurar a eficiência da tecnologia de remediação a longo prazo.

2 OBJETIVO GERAL E PLANO DE TRABALHO

O objetivo geral desta tese de doutorado é a avaliação de alguns materiais para examinar a viabilidade e eficiência de seu uso no tratamento de águas e solos metal-contaminados.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar a síntese de biocarvões por pirólise lenta de biomassas.
- b) Caracterizar subprodutos industriais e por diferentes métodos estruturais e parâmetros físico-químicos.
- c) Realizar experimentos de sorção e dessorção e posterior modelização da sorção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, utilizando os subprodutos industriais e biocarvões afim de identificar os materiais com a maior capacidade sortiva.
- d) Verificar a viabilidade do uso de materiais alternativos e biocarvões em misturas com solo poluído por espécies metálicas:
- e) Investigar variações de lixiviação de Cd, Cu, Pb e Zn com o tempo, por meio de experimentos de envelhecimento (*aging*), bem como a mudança nas propriedades físico-químicas dos materiais orgânicos.

2.2 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

Para alcançar os objetivos específicos propostos, este trabalho iniciou-se com a (i) síntese de biocarvões em escala piloto com base nas condições de pirólise observadas em estudos prévios ao nível de bancada realizados no nosso grupo de pesquisa. A seguir foram selecionados também alguns subprodutos industriais para compor a lista de materiais sorventes de metais a serem utilizados, ao todo oito materiais, e procedeu-se com (ii) a caracterização exaustiva tanto desses subprodutos, como dos biocarvões gerados utilizando-se de técnicas envolvendo a elucidação tanto da estrutura como das características físico-química das amostras. Antes de estes materiais serem efetivamente aplicados ao solo, foi realizada uma (iii) etapa de seleção com base na sua capacidade sortiva para espécies metálicas, utilizando-se de isotermas de sorção. Com base nessa informação e ainda de posse dos dados caracterização prévia

das amostras e, sobretudo dos benefícios socioeconômicos que o reaproveitamento destes materiais poderia oferecer, cinco materiais foram selecionados para incorporação ao solo como técnica de remediação *in situ*. Partindo-se da hipótese de que os materiais escolhidos diminuiriam a lixiviação de espécies metálicas ao serem incorporados ao solo poluído, (iv) a eficiência dos materiais foi avaliada pela mistura do material ao solo através de testes para avaliação da extração de metais solúveis em água. Após esta etapa, experimentos envolvendo a aceleração do envelhecimento do solo foram conduzidos a fim de (v) avaliar possíveis mudanças na lixiviação de metais e em determinadas propriedades físico-químicas das amostras em curto-médio prazo, podendo prever não só o efeito da adição de materiais ao solo, mas também mudanças nas interações entre o solo e metais ao longo do tempo.

Abaixo estão elencados os principais passos da pesquisa e suas respectivas justificativas e estratégias de trabalho:

- Seleção de biomassas para síntese de biocarvões e de subprodutos industriais:

Para compor os biocarvões utilizados nesta tese foram selecionadas as biomassas de aguapé, bagaço de cana de açúcar, coivara de eucalipto, farelo de mamona e pericarpo de coco. Estas biomassas foram selecionadas por estarem disponíveis em grandes quantidades, pelo baixo custo devido ao aproveitamento de subprodutos da indústria e/ou resíduos de cultivo. A biomassa de aguapé foi selecionada por proporcionar uma destinação final adequada para esta erva daninha aquática que possui rápido crescimento vegetativo e causa problemas à navegação pela cobertura da lâmina da água, sendo que a literatura apresenta poucos estudos prévios com a utilização de aguapé como matéria-prima para biocarvões. A biomassa de casca de coco verde foi escolhida para o preparo de biocarvões por representar um problema de saúde pública. Com o intenso consumo de água de coco no Brasil, as valves são descartadas em praias e locais públicos e pela sua forma côncava podem reter água da chuva podendo ocorrer à proliferação de mosquitos, causadores de doenças como a dengue, zika e chikungunya. Além disso, as biomassas mamona, bagaço de cana-de-açúcar, e pericarpo de coco são materiais já estudados em nosso grupo de pesquisa, em escala de bancada, e apresentaram potencial para a síntese de biocarvões.

Os subprodutos da indústria do beneficiamento de arroz (cinzas de casca de arroz), da produção de peças em ferro fundido (areia de fundição) e de siderurgia (finos de carvão) foram selecionados como objeto de estudo nesta tese por estarem disponíveis em grandes quantidades em indústrias próximas a região de Curitiba-PR (Jaraguá do Sul - SC - cinza de casca de arroz; Joinville - SC - areia verde de fundição). Soma-se a isto o fato de que nosso grupo de pesquisa já vem desenvolvendo trabalhos no sentido de reaproveitar esses rejeitos dando-lhes valor agregado. Nossa motivação em utilizar os rejeitos citados decorreu, ainda, da escassez de trabalhos prévios envolvendo sorção de espécies metálicas, finos de carvão e areia verde de fundição.

- Estratégia de caracterização das amostras:

A fim de delinear o potencial dos materiais como sorventes para espécies metálicas, tanto de solos como águas contaminadas, procedeu-se com a caracterização físico-química, de superfície e estrutural das amostras. Como estratégia para caracterização dos biocarvões e subprodutos industriais foram selecionadas técnicas envolvendo a caracterização estrutural da fração mineral por DRX (subprodutos industriais) e fração orgânica e superfície funcionalizada por RMN (biocarvões) e DRIFT (biocarvões e subprodutos industriais), técnicas envolvendo a análise de parâmetros físico-químicos chave no processo de sorção de espécies metálicas, com caracterização de superfície (ASE), capacidade de troca de cátions (CTC), pH e capacidade tamponante ácida e básica (CNA e CNB), o conteúdo de carbono orgânico dissolvido. Avaliou-se ainda, a composição elementar e imediata das amostras, e o conteúdo total e biodisponível de elementos majoritários e traços.

- Estudo da capacidade de sorção de espécies metálicas pelos materiais sorventes:

Após a etapa de caracterização, os materiais foram caracterizados quanto a sua capacidade de sorção das espécies metálicas Cd, Cu, Pb e Zn, as quais são recorrentes em episódios de contaminação do solo. Para tanto, foi escolhida uma faixa de concentração do metal a ser aplicada em solução suficientemente baixa para que representasse o que ocorre no ambiente (partindo de 0,025 mmol L⁻¹). A partir dos resultados experimentais, as isotermas de sorção foram

modelizadas, sendo aplicado o modelo matemático mais adequado, levando-se em consideração a curvatura apresentada por cada isoterma dada a combinação material+metal. A equação linear foi aplicada para descrever o processo de sorção em zonas de linearidade à baixa concentração inicial (geralmente em $C_i < 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$).

- Prerrogativas para escolha dos materiais a serem utilizados como amenizantes de espécies metálicas no solo.

Para compor os materiais a serem aplicados ao solo poluído os materiais escolhidos foram os biocarvões de aguapé, de farelo de mamona e pericarpo de coco e os subprodutos industriais: areia verde de fundição e finos de carvão. Como base para seleção, os mais altos valores de sorção de metais foram observados para o subproduto finos de carvão, biocarvão de aguapé e pericarpo de coco, respectivamente, entretanto todos os materiais estudados apresentaram relativamente o mesmo patamar de sorção para as espécies metálicas de interesse. Dessa forma, a escolha de quais materiais utilizados no estudo de remediação de solos foi baseada na perspectiva de destinação final com valor agregado a materiais que ainda não são totalmente reaproveitados. Nesse sentido, a areia verde de fundição vem sendo, atualmente, descartada em aterros sanitários; no caso do biocarvão de aguapé, após a retirada dessa planta da lâmina de água a biomassa não tem sido reaproveitada; para o biocarvão de pericarpo de coco verde, após a limpeza dos locais pública a biomassa de pericarpo de coco é depositada em lixões; o subproduto finos de carvão atualmente é descartado após peneiramento do carvão utilizado nos altos fornos; para o biocarvão de farelo de mamona, apesar do farelo de mamona ser atualmente comercializado como substrato de plantas por seu alto teor de nitrogênio (e.g.), a utilização dessa biomassa na síntese de biocarvões e de novos materiais sorventes pode promover a indústria de biocombustíveis baseada na extração de óleo da baga de mamona. Por outro lado, as cinzas de casca podem ser atualmente comercializadas pela empresa arroz urbano e podem ser utilizadas na composição de fertilizantes, a coivara de eucalipto poderia servir como recobrimento do solo em florestas plantadas de eucalipto, ou mesmo o biocarvão gerado poderia ser utilizado como substrato para estas áreas, melhorando as propriedades do solo; o bagaço de cana-de-açúcar pode ser

utilizado nos fornos da própria indústria ou como substrato na produção de etanol de segunda geração.

- Prerrogativas para a seleção dos pontos de amostragem de solos:

A mineração de chumbo desativada em Adrianópolis-PR foi eleita como área de estudo por figurar um dos piores episódios de poluição de espécies metálicas do Estado do Paraná e da região sul do Brasil. Para a amostragem do solo, os pontos da área foram selecionados com base nos dados obtidos pelos trabalhos prévios de Andrade et al. (2009) e Barros (2008) e principalmente no trabalho de Buschle et al. (2010), levando-se em consideração o potencial de contaminação ambiental, a partir dos valores de teores de metais totais mais elevados da área foco de contaminação, bem como a taxa de dessorção para a solução do solo, que é uma condição deletéria ao meio ambiente já que o metal das frações trocáveis, das formas não trocáveis e estruturais podem ser lixiviados para a solução do solo ao longo do tempo e facilitar a entrada destes poluentes na cadeia trófica e contaminar água subterrâneas. Dentre os pontos avaliados pelo grupo de pesquisa (citações acima), para este estudo, foram selecionados os pontos de coleta sob a denominação 2, 3 e 6. O ponto denominação 2 se refere ao Cambissolo Háplico, ponto com deposição de colúvio e rejeitos de metalurgia, apesar do ponto 5 apresentar maior conteúdo total de metais e de dessorção em relação ao ponto 2, a alta fração de rejeitos no perfil do solo (ponto 5) dificultaria estudos com incorporação de materiais remediadores e subsequente avaliação da lixiviação de metais devido a elevada heterogeneidade da amostra. O ponto sob denominação 3 se refere ao Neossolo Litólico, localizado muito próximo à estrutura da fábrica desativada onde ocorreu contaminação particulada de Pb, este ponto de amostragem foi escolhido pelo elevado risco de contaminação ambiental tanto pelos elevados teores totais de chumbo, como pelos altos teores de Pb dessorvidos ($18.577,4 \text{ mg kg}^{-1}$ - acumulado de 1.382 h). O ponto referido como 6, pelos trabalhos anteriores, é também atribuído a um local próximo a fábrica desativada e foi classificado como Neossolo Quartzarênico. Embora este solo não apresente os maiores conteúdos totais de metais, o ponto foi escolhido por apresentar pH mais ácido em relação aos demais pontos de coleta, e baixo percentual de argila, fatores estes que poderiam indicar menor capacidade de tamponamento de metais ao longo do tempo, o que é confirmado por estudos

cinéticos que demonstraram maior velocidade de dessorção de Pb para o Neossolo Quartzarênico, dentre os pontos avaliados (1 a 8) (BUSCHLE et al., 2010).

- Testes de lixiviação:

A partir do ponto em que foram estabelecidos quais solos e materiais seriam utilizados no estudo buscou-se uma melhor configuração de experimentos relacionados à incorporação dos materiais ao solo. Foi decidido aplicar uma taxa de 10 % de material ao solo, sendo que trabalhos prévios indicando taxas menores não seriam tão efetivas, principalmente em se tratando de biocarvões (Houben et al., 2013b), e taxas maiores que 10 % não representariam situações realísticas. O delineamento do experimento envolveu a inclusão de amostras controle tanto para o solo como para os materiais. Para verificar a eficiência dos materiais amenizantes como teste de lixiviação foi escolhido a extração de metais em água em testes de batelada por 48 h e uma quantidade de amostra foi utilizada (6 g) com intuito de assegurar que não houvesse problemas relativos à heterogeneidade. Para avaliar a eficiência dos materiais amenizantes, a toma da amostra para ensaios de lixiviação foi feita logo após a incorporação desses materiais ao solo.

- Experimento envolvendo envelhecimento do solo

A partir da avaliação da eficiência dos materiais como amenizantes no tempo inicial, as amostras foram submetidas a ciclos de secagem e reumedecimento. Esses ciclos têm como objetivo simular as condições de campo e acelerar o processo de envelhecimento do solo, verificando se ao longo do tempo a estabilização química *in situ* seria efetiva e se haveriam variações na lixiviação das espécies metálicas pelo solo contaminado (controle). Nesses experimentos foi feito um acompanhamento da lixiviação de espécies metálicas, bem como de propriedades consideradas chave no processo de sorção e dessorção de metais do solo (pH, CNA, DOC).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMENIZANTES ESTUDADOS

3.1.1 Biocarvões

3.1.1.1 Biomassas utilizadas na produção de biocarvões

Para a produção dos biocarvões foram utilizadas as seguintes biomassas:

- Aguapé (AP) - as plantas de aguapé (*Eichhornia crassipes*) foram coletada sem lagoas de estabilização de efluentes na cidade de São Cristóvão - SE, por integrantes do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe - UFS, as quais foram recebidas já moídas na dimensão de 0,85 mm.
- Bagaço de cana-de-açúcar (BC) - foi cedido pela empresa açucareira Melhoramentos S.A. sediada em Juçara, PR;
- Coivara de eucalipto (CE) - foi cedida pela empresa Granfor e constitui-se das espécies *E. grandis* e *E. saligna*, as quais foram moídas em moinho martelo na granulometria de 5 mesh antes do processo de pirólise;
- Farelo de torta de mamona (FM) (mamona - *Ricinus comunis* L.) - foi adquirido na forma de farelo de mamona, subproduto da extração do óleo realizada por meio de solvente, junto ao comércio local de insumos para jardinagem (Curitiba, PR);
- Pericarpo de coco (PC) - a casca de coco verde (*Coccus Nucifera*) foi coletada junto ao comércio informal de água de coco em Curitiba-PR.

3.1.1.2 Equipamentos e condições de pirólise das biomassas

A pirólise das biomassas foi realizada no Laboratório de Biomassa e Energia (Departamento de Engenharia Florestal - UFPR). Primeiramente, a biomassa foi seca em estufa a 105 °C por 24h. Na FIGURA 6a estão dispostas imagens de resíduos de biomassa e seus respectivos biocarvões produzidos.

As temperaturas de pirólise consideradas baixas ($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) são a melhor opção para a síntese de biocarvões, sendo a temperatura tida como o fator mais crítico quando comparado ao tempo de residência (WU et al., 2012). No presente estudo, as carbonizações foram realizadas na temperatura final de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa média de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No caso do FM e AP o material permaneceu na temperatura final de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos.

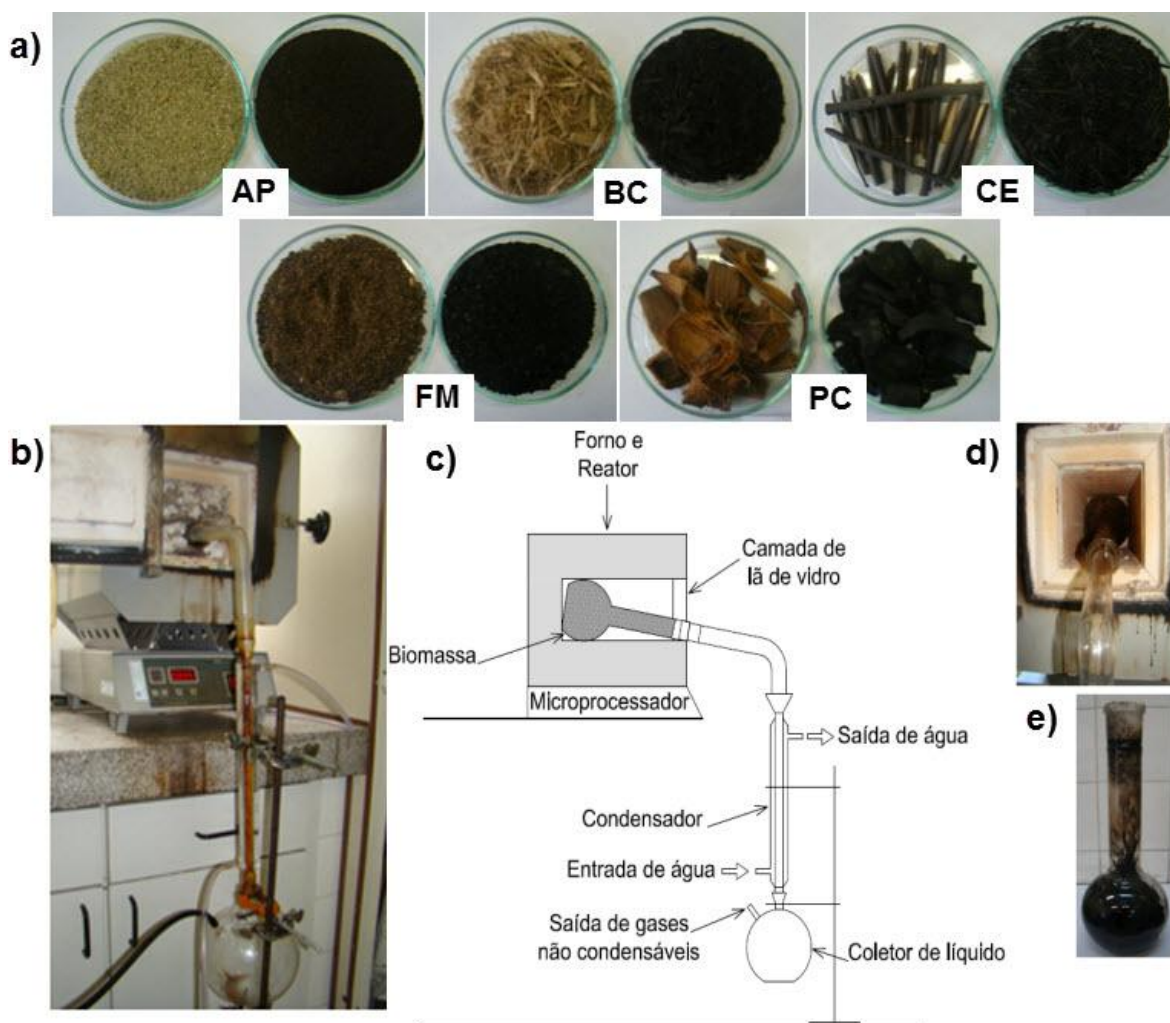


FIGURA 6 - BIOMASSA IN NATURA, BIOCARVÕES E EQUIPAMENTOS USADOS NA PIRÓLISE. (a) BIOMASSA (ESQUERDA) E BIOCARVÃO RESULTANTE DOS MATERIAIS (DIREITA): AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC); (b) FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO USADO; (c) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA ORGANIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE PIRÓLISE; (d) REATOR DENTRO DO FORNO ELETRICAMENTE AQUECIDO; (e) REATOR DE BOROSSILICATO PENCHIDO COM BIOCARVÃO.

Utilizou-se um forno de mufla digital com controle de temperatura, tempo e taxa de aquecimento durante o processo de carbonização (FIGURA 6 b e c). Como reator foi utilizado um balão de fundo chato de borossilicato (2 L) de diâmetro interno de 15 cm e altura de 34 cm (FIGURA 6e). Este reator foi então preenchido com a biomassa e conteve cerca de 300 g de massa de AP, na pirólise de FM foram utilizadas 550 g de massa, para CE foram 350 g, e no caso do PC 300 g de massa. Após essa etapa, o reator foi acondicionado na mufla (FIGURA 6d) e acoplado a um condensador, para separação do bio-óleo e posterior determinação de seu rendimento. Nestas mesmas condições, a pirólise do BC (biomassa de baixa densidade) foi realizada em um reator de ferro fundido, onde a biomassa foi compactada com o uso de prensa hidráulica.

Os experimentos de pirólises foram realizados em triplicata para assegurar a reprodutibilidade. Após cada teste, o biocarvão e o bio-óleo foram coletados do reator e do sistema de condensação, respectivamente, para quantificar a massa gerada e remover alíquotas para análises detalhadas. A massa de gases não-condensáveis foi calculada por diferença.

Fracionamento dos bio-óleos: o bio-óleo foi separado em frações aquosa e orgânica usando solução aquosa de NaHCO_3 (5 %, m/v), a uma proporção de 1:2 de bio-óleo para solução de bicarbonato. A fração orgânica foi imediatamente analisada quanto ao seu poder calorífico superior (método descrito na seção 3.3.2.1).

3.1.2 Subprodutos Industriais

Os seguintes subprodutos industriais foram testados:

- Finos de carvão vegetal (FC) - rejeitos da indústria metalúrgica apresentados sob a forma de partículas finas, quase pó, oriundos da Metalúrgica Irati;
- Cinzas de casca de arroz (CCA) - é um rejeito sólido obtido da fábrica de processamento de arroz Urbano de Jaraguá do Sul, SC;
- Resíduos de areia verde de fundição (AVF) - são uma mistura de areia, argila aglutinante, e uma fonte de carbono orgânico, provenientes da Fundição Tupy, Joinville, SC.

3.2 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE SOLOS

A área de estudo situa-se no município de Adrianópolis, PR. Trata-se de uma área de mineração e metalurgia de Pb, na localidade de Panelas de Brejaúvas. A área localiza-se a 12 km da sede do município, na divisa com o Estado de São Paulo e próximo às margens do rio Ribeira.

Atualmente a mineração está desativada, sendo que após 50 anos de exploração a empresa mineradora Plumbum S/A encerrou as atividades em 1995, deixando aproximadamente 177.000 t de escórias do beneficiamento de minério de chumbo depositadas no local a céu aberto (BARROS, 2008).

Os resíduos típicos da atividade de mineração de Pb constituem-se principalmente de metais, metaloides e ligas metálicas: Pb, As, Sn, Sb, Cd, Cr, Bi, Mg, Mn, Cu, Zn, Ag e Fe; compostos inorgânicos: sulfetos, sulfatos, cloretos, Carbonatos (*ie.*, $PbCO_3$, Na_2CO_3), óxidos (*ie.*, PbO , Pb_3O_4), sais de sódio (*ie.*, $NaNO_3$, Na_3AsO_4 , Na_2SnO_3 , Na_3SbO_4 e Na_2ZnO_2 ; ácidos (H_2SO_4); álcalis ($NaOH$); produtos de carvão (coque); óleos: óleo combustível, dentre os quais diesel e óleos lubrificantes (FERNANDES et al., 2012).

Com base nos dados do trabalho de BARROS (2008) os locais de amostragem foram selecionados (FIGURA 7) e os solos foram coletados na profundidade de 0-10 cm, com a seguinte descrição:

- Cambissolo Háplico + rejeitos (CR) - solo com incorporação de rejeitos nos horizontes do solo (argiloso);
- Neossolo Litólico + particulados (NP) - solos coletados ao lado da pista de concreto que dá acesso à fábrica;
- Neossolo Quartzarênico + particulados (NQP) - solo arenoso à esquerda e próximo à fábrica.

Todas as amostras foram secas ao ar, e peneiradas a mesh de 2-mm e homogeneizadas em um “*roller*” (equipamento constituído de rolos sobre os quais o frasco contendo a amostra é depositado e acompanha o movimento giratório dos rolos), por 24 h, antes dos experimentos e análises.

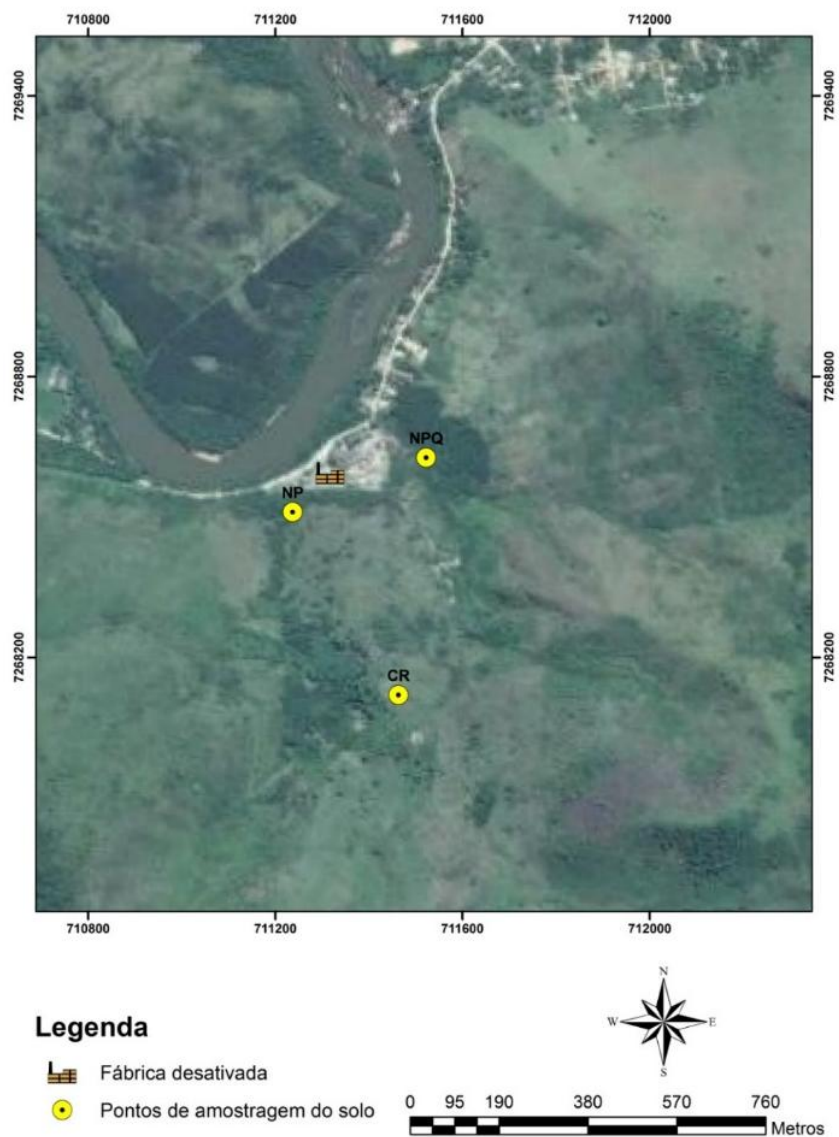


FIGURA 7 - MAPA GEORREFERENCIADO COM LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA DESATIVADA E LOCAIS DE COLETA DA ÁREA DE ESTUDO. SISTEMA DE PROTEÇÃO TRANSVERSA DE MERCATOR. UTM 22J. DATUM: SIRGAS 2000.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Técnicas instrumentais

3.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

As amostras de biomassas, biocarvões e subprodutos industriais foram caracterizados por DRIFT na região do infravermelho médio (MIR). Optou-se pelo uso do método DRIFT (Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier) pela diminuição das interferências provenientes da absorção de H_2O , comparativamente ao método de transmitância (T) (STEVENSON, 1994). No método de T, é feita a preparação da amostra com pastilhas de brometo de potássio (KBr), as quais facilmente absorverão água, visto que o KBr é higroscópico. Essa absorção de água pelo KBr pode resultar no alargamento da banda centrada em 3400 cm^{-1} .

Os espectros foram registrados nas frequências correspondentes aos comprimentos de onda na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (MIR) com uma resolução de 8 cm^{-1} e uma média de mais de 32 varreduras, em um espectrômetro Bio-Rad FTS 3500 GX espectrômetro (EUA) (Departamento de Química/UFPR).

3.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN)

As amostras de biocarvão foram caracterizadas pela técnica de RMN de ^{13}C no estado sólido pela polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (*Cross-polarization and magic angle spinning- CP-MAS*). Procedeu-se a análise a uma frequência de ressonância de 100,6 MHz, usando um espectrômetro Varian Inova 400 (Varian, Palo Alto, CA, EUA) (Embrapa Solos - Rio de Janeiro).

3.3.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para analisar a composição mineralógica das amostras de subprodutos industriais.

Cerca de 2 g das amostras de sólidos foram colocadas num suporte de amostra de diâmetro de 25 mm e analisadas num difratômetro Philips PW3020 utilizando radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros elétricos de 40 kV e 30 mA. Os ângulos de varredura variaram de 10° a 80° (2θ) (velocidade de 2° min^{-1}). A interpretação mineralógica foi feita usando o software X'Pert records (Departamento de Química/UFPR).

3.3.1.4 Análise Térmica (Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG))

As análises de TG e DTG foram realizadas com 20 mg de amostras de biomassas, usando o equipamento TG/SDTA 851 Mettler-Toledo, sob atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min na faixa de $25 - 1000^\circ \text{C}$ (LAMIR/UFPR - Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR).

3.3.1.5 Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)

As amostras de bio-óleo foram caracterizadas quanto a sua composição química por GC/MS. As amostras (100 mg mL^{-1}) foram solubilizadas em tetra-hidrofurano (THF) e derivatizadas utilizando N, O-bis (trimetilsilil) trifluoro acetamida (BSTFA) em uma proporção de 1:1, e depois analisadas por GC/MS utilizando equipamento modelo Shimadzu, instrumento QP5050A. Uma coluna capilar RTX-5SilMS foi utilizada (5 % de difenilo, 95 % de dimetilpolisiloxano; $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ milímetros ID}$, $0,25 \mu\text{m}$), e uma alíquota de $1 \mu\text{L}$ de amostra foi injetada no modo de *splitless*. O hélio (99,999%) foi utilizado como gás transportador, a uma vazão de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. O programa de temperatura da coluna foi de 50°C (5 min), seguido de uma rampa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ para 310°C (14 min). As temperaturas da linha de injetores e de transferência foram de 300°C . O espectrômetro de massa foi operado a 70 eV no modo de impacto de elétrons

(EI). O espectrômetro de massa foi operado com varredura na faixa de 40-550 Da (Departamento de Química/UFS).

3.3.2 Protocolos de caracterização das amostras sólidas

3.3.2.1 Parâmetros gerais

Os subprodutos industriais e biocarvões foram caracterizados de acordo com as técnicas a seguir discriminadas. As amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24h para determinação da umidade. A perda de peso por ignição foi determinada a 450 °C durante 4 h. O pH foi medido em água numa solução de 1:25 (m/v) (WALKER et al., 2002). A capacidade de troca catiônica (CEC) foi determinada pelo método proposto por Chapman (CHAPMAN, 1965). Para os materiais FC e AVF foi utilizado um método adequado para determinação de CTC em turfas (THOMAS, 1986). O carbono total, nitrogênio total e carbono orgânico total (COT) foram medidos por análise elementar (AE-1108 CE Instruments, Thermo Fisher Scientific). A área superficial específica (ASE) dos materiais foi determinada por medições de adsorção de N₂ em nitrogênio líquido (Micromeritics 2010). As amostras foram degaseificadas durante 2 h a 150 °C em vácuo antes da análise.

Os métodos descritos abaixo foram utilizados para caracterizar amostras de solo, além dos subprodutos e biocarvões. Para realizar a digestão foram utilizados 0,3 g de amostra e adicionados 6 mL de HNO₃ 69 %, 1,5 mL de H₂O₂ 30 % e 2 mL de HF 40 % no primeiro passo. A temperatura foi gradualmente aumentada até 190 °C (15 min), seguido por 30 min de tempo de residência. No segundo passo, 16 mL de H₃BO₃ 5% foram adicionados para remover os precipitados de fluoreto, e o mesmo programa de temperatura foi aplicado. Após arrefecimento dos extratos a temperatura ambiente, eles foram diluídos com água Milli-Q (18,2 MΩ cm⁻¹) a um volume final de 50 mL e estocados a 4°C antes da análise. A capacidade de neutralização das amostras foi analisada por um teste de titulação do pH (CEN/TS 15364, 2006). Para a realização do teste foram utilizados 2,00 g de amostras para 200 mL de água. O pH da suspensão foi medido após 20 minutos de agitação, com adições sucessivas de HNO₃ ou NaOH, conforme a necessidade. A adição de ácido e de base foi repetida até que

a faixa de pH 2-12 fosse coberta. Os ácidos húmicos e fúlvicos (AH e AF, respectivamente) foram determinados pela oxidação do carbono orgânico no extrato húmico com dicromato de potássio (BOE, 1991). A capacidade de neutralização ácida (CNA) também foi determinada para misturas solo+amenizantes durante o experimento de “aging”. Para quantificar o carbono orgânico dissolvido (COD), 50 mL de água Mili-Q foram adicionados a 2g de material ou solo. A suspensão resultante foi agitada (*end-over-end* – agitação em torno do eixo) por 30 min, seguida de centrifugação. O sobrenadante foi filtrado, acidificado ($\text{HCl}_2 \text{mol L}^{-1}$), e a concentração de COD foi determinada usando um analisador de carbono orgânico total Shimatzu TOC-50000.

O COD também foi quantificado no sobrenadante após teste de sorção (nos pontos de concentração inicial de 0,025 e 2,5 mmol L^{-1}) e nos lixiviados dos experimentos de “aging”.

As amostras de biomassas, biocarvões e fração orgânica do bio-óleo foram caracterizadas quanto a seu poder calorífico superior (PCS). Para a medida do PCS das amostras foi utilizada a metodologia ASTM Método D240-50 e calorímetro IKA Model C 5000.

Os protocolos a seguir foram utilizados somente para as amostras de solos. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada a partir da soma das bases trocáveis mais a acidez trocável obtida por deslocamento com BaCl_2 -trietanolamina com a solução tamponada a pH 8,2 (BURT, 2004). O conteúdo de carbono orgânico total (COT) foi determinado por análise elementar utilizando cápsulas de estanho e V_2O_5 como catalisador. As amostras foram pré-tratadas com $\text{HCl}_2 \text{mol L}^{-1}$, antes das análises de carbono orgânico, a fim de eliminar os carbonatos. O teor de carbonato foi determinado pelo o método de Bernard (MUELLEReGASTNER, 1971). A distribuição de tamanho de partícula foi determinada pelo método da pipeta (BURT, 2004).

3.3.2.2 Conteúdo total de metais e metais solúvel em água

Os métodos a seguir foram realizados para subprodutos, biocarvões e solos. O conteúdo total de outros elementos (Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn, Si e oligoelementos: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) foi determinados usando o método

USEPA 3052 modificado (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996), a partir da digestão ácida das amostras.

O conteúdo de elementos solúveis em água foi quantificado em extratos aquosos obtidos após equilibrar quantidades conhecidas de materiais com água Milli-Q por 16 h, utilizando uma proporção líquido-sólido de 25 mL g⁻¹, com agitação (*end-over-end*) a temperatura ambiente.

Para os sobrenadantes oriundos dos testes de sorção utilizando o biocarvão de aguapé, foi necessário implementar uma etapa de digestão devido à grande quantidade de COD presente na solução. Para isto uma alíquota (10 mL) da solução foi misturada a 1 mL de H₂O₂ e 2 mL de HNO₃ e digerido em forno de micro-ondas usando o seguinte procedimento: 10 min a 90 °C, rampa de 5 min, 10 min a 120 °C, 10 min a 190 °C, e uma rampa final de 10 min a 190 °C (SILVA e CIMINELLI, 2009).

As espécies metálicas (Cd, Cu, Pb, Zn) e os elementos Ca, K e Mg foram determinados nos sobrenadantes dos experimentos de sorção e dessorção.

3.3.2.2.1 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

Um espectrômetro Perkin-Elmer modelo OPTIMA 3200RL ICP- OES equipado com um amostrador automático Perkin-Elmer AS-90 Plus foi utilizado. Este equipamento é constituído por uma fonte de radiofrequência (trabalhando a 1.150 W e frequência de 40 MHz), um nebulizador de fluxo cruzado e um detector MSC (*charge – coupled device*) de matriz segmentada. As seguintes linhas de emissão foram usadas em nm, para cada elemento determinado, Cd: 214,440 e 228,802; Cu: 324,752 e 327,393; Pb: 220,353; Zn: 206,200 e 213,857; Ca: 315,887 e 317,933; Mg: 279,077 e 285,213; K: 766,490; Na: 330,237; As: 188,979 e 193,696 e Ni: 231,604. Os limites de detecção da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES) foram de 0,01 mg L⁻¹ para Cd e Cu, 0.025 mg L⁻¹ para Zn, 0,1 mg L⁻¹ para Ca, Mg e Ni; 0,2 mg L⁻¹ para Pb, 0,5 mg L⁻¹ para As e 1 mg L⁻¹ para K.

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin - Elmer 6000 ELAN, equipado com um amostrador automático

PerkinElmer AS-91, foi utilizado para se determinar os oligoelementos de mais baixas concentrações. Vários isótopos do elemento: ^{111}Cd , ^{112}Cd e ^{114}Cd ; ^{63}Cu e ^{65}Cu ; ^{208}Pb ; ^{66}Zn , ^{67}Zn e ^{68}Zn ; ^{75}As e ^{60}Ni e ^{62}Ni foram medidos para detectar e controlar para possíveis interferências isobáricas ou poliatômicas. Para corrigir as instabilidades nas medições ICP-MS, ^{103}Rh foi usado como padrão interno, com uma concentração de 200 mg L^{-1} em todas as amostras. Os limites de detecção das medições ICP-MS foram $0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, para o Cd, $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb, $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cu e $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para As, Ni e Zn. (Departamento de Química Analítica/Universidade de Barcelona (UB)- Barcelona/Espanha)

3.4 EXPERIMENTOS DE SORÇÃO UTILIZANDO BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS

Os experimentos de sorção e dessorção seguiram os protocolos recomendados pela Organization for Economic Co-operation and Development - OECD (2000). Sorção: Uma solução estoque contendo 100 mmol L^{-1} de Cd, Cu, Pb ou Zn foi preparada dissolvendo uma quantidade apropriada de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Pro-Analysi) em água Milli-Q, respectivamente. O ensaio foi realizado em tubos de centrifuga de polipropileno de 80 mL. 2,00 g de biocarvão ou subproduto foram pré-equilibrados com 45 mL de água Milli-Q e a mistura foi agitada num agitador de movimento alternado a 60 rpm durante 16 h à temperatura ambiente. Depois disso, foram feitas diluições da solução estoque em um volume final de 5 mL, a fim de obter concentrações iniciais do metal dentro da faixa de $0,025 - 5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd(II), Cu(II), Pb(II), ou Zn(II) (estudados isoladamente). Para o material FC foram utilizadas concentrações finais de até 15 mmol L^{-1} com os metais Cu(II) e Pb(II). Em seguida, a mistura foi agitada num agitador a 60 rpm durante 24 h. Após equilíbrio, as fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação ($12\,880 \times g$, 10 min, 20°C , Beckman J2-HS centrifuge, com rotor JA14) e a solução foi filtrada através de um filtro Millipore de 0,45 micron. O filtrado foi acidificado imediatamente a $\text{pH} < 2$ com HNO_3 . As concentrações de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) no filtrado foram determinadas por ICP-OES e ICP-MS.

A concentração inicial do metal (C_i , mmol L^{-1}), a concentração de equilíbrio no sobrenadante após os experimentos de sorção (C_{eq} , mmol L^{-1}) e a

concentração de equilíbrio no sobrenadante após dessorção ($C_{eq,des}$, mmol L⁻¹) foram determinadas com os resultados das medidas realizadas por ICP-OES, ou por ICP-MS. Com base nestes dados, os seguintes parâmetros foram calculados.

a) Coeficiente de distribuição da sorção (K_d , L kg⁻¹) (Eq. (5)):

$$K_d = \frac{(C_i - C_{eq})V_{sol}}{C_{eq}m_{mat}} \quad (5)$$

Onde V_{sol} é o volume da fase líquida em L e m_{mat} é a massa de biochar ou subproduto em kg.

b) Razão de sorção (R, %) (Eq. (6)):

$$R\% = \frac{(C_i - C_{eq}) \times 100}{C_i} \quad (6)$$

Dessorção: após os experimentos de sorção foram utilizados alguns pontos para verificar se ocorrem processos dessortivos. A saber: 0,025; 0,10; 0,30 e 1,75 mmol L⁻¹ de Cd(II), Cu(II), Pb(II) ou Zn(II). O resíduo foi seco a 40 °C durante 48 h e os ensaios de dessorção foram realizados. Para isso, foram utilizados 50 mL de água Milli-Q e a solução foi agitada num agitador a 60 rpm à temperatura ambiente durante 24 h.

c) Coeficiente de distribuição da dessorção ($K_{d,des}$, L kg⁻¹) (Eq. (7)):

$$K_{d,des} = \frac{(C_i - C_{eq} - C_{eq,des})V_{sol}}{C_{eq,des}m_{mat}} \quad (7)$$

d) Taxa de dessorção (R_{des} , %) (Eq. (8)):

$$R_{des}\% = \frac{C_{eq,des} \times 100}{C_i - C_{eq}} \quad (8)$$

3.4.1 Modelização da sorção

Para estimar a capacidade de sorção de metais pesados sobre biocarvões e subprodutos, o modelo de Freundlich foi utilizado para ajustar os dados experimentais das isotermas de sorção, conforme fórmula 3, anteriormente descrita. A modelização foi realizada com o auxílio do programa Origin® 8.0. Além disso, foi calculado o $K_{d, \text{Freundlich}}$, um coeficiente oriundo dos dados gerados pelo modelo de Freundlich, onde a concentração de 1 mol L^{-1} de metal, proposta neste modelo, foi substituída por uma concentração de nível mais baixo e mais realístico ao que ocorre em episódios de contaminação por espécies metálicas. Ainda com o objetivo de estudar baixas concentrações de metais, foram aplicados ajustes lineares aos dados de C_{eq} , geralmente abaixo de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, tratamento realizado em excel.

3.5 LIXIVIAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE SOLOS CONTAMINADOS APÓS ADIÇÃO DE MATERIAIS (BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS) E EXPERIMENTOS DE ENVELHECIMENTO (“AGING”)

3.5.1 Delineamento e preparo das misturas solo+material

Após os estudos de sorção, 5 materiais foram selecionados: AP, FM, PC (biocarvões), AVF e FC (subprodutos industriais) para estudos de lixiviação de metais a partir de solos poluídos por Pb, Cd, Cu e Zn. Os amenizantes foram escolhidos de acordo com sua capacidade de sorção e a possibilidade de reutilização do subproduto do ponto de vista econômico, ou seja, os materiais selecionados ainda não apresentam uma destinação final com valor agregado.

O experimento de foi realizado em duplicata, para o qual 200 g de material, acondicionados em recipientes plásticos (FIGURA 8).



FIGURA 8 - ACONDICIONAMENTO DE SOLOS, MATERIAIS E MISTURAS (SOLO+MATERIAL).

Para as misturas (solo + amenizante) cada unidade experimental continha 90 % de solo e 10 % de amenizante (m/m), constando de um controle de solo sem adição de material (100 % solo) e também um controle somente com o material (100 % amenizante), conforme apresentado na TABELA 2.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS.

Solos (% m/m)	Amenizantes (% m/m)				
	AP (100 %)	AVF (100 %)	FC (100 %)	FM (100 %)	PC (100 %)
.....Solo (90 %) + Amenizante (10 %) (% m/m).....					
CR (100%)	CR + AP	CR + AVF	CR + FC	CR + FM	CR + PC
NP (100%)	NP + AP	NP + AVF	NP + FC	NP + FM	NP + PC
NPQ (100%)	NPQ + AP	NPQ + AVF	NPQ + FC	NPQ + FM	NPQ + PC

CR: CambissoloHáplico+ rejeitos; NP: Neossolo Litólico + particulados; NPQ: Neossolo Quartzarênico + particulados.

As amostras foram umedecidas a 150 % da capacidade de campo e mantidas a 4 °C, sem a influência do tempo, até a realização da amostragem (Tempo Inicial - Ti - 01/10/2013) para os ensaios de extratibilidade de metais e demais parâmetros avaliados.

3.5.2 Experimento de envelhecimento de solos (*Aging*)

A partir do preparo e avaliação inicial da eficiência dos materiais, foram implementados ciclos de secagem-molhagem às amostras, na tentativa de simular as condições de campo e os ciclos de seca e chuva, acelerando o

processo de envelhecimento. Estes experimentos são úteis para melhor entender a dinâmica de envelhecimento sobre os solos e amenizantes e seus efeitos na extratabilidade de metais em água a partir da mistura solo+amenizante.

Nos ciclos “*drying-wetting*” (seco-úmido), houve um período em que o material foi mantido acima da capacidade de campo (“molhado”) e em seguida seco a 40 °C. O período em que os solos e misturas foram mantidos molhados consistiu de reumedecimento a 150 % da capacidade de campo previamente determinada para cada composição do delineamento experimental (solo 100%, ou amenizante 100%, ou para as misturas) mantendo os recipientes fechados por +/- 7 dias na temperatura ambiente, e então secando o material com o recipiente aberto (40 °C) por 72 h.

A amostragem foi realizada ao final do experimento (Tf), após 9 ciclos SM ou aproximadamente três meses, em 06/01/2014. Tendo como principal variável analisada a influência do envelhecimento do solo sobre as misturas, solos e materiais, os resultados da extração de metais em água e demais parâmetros gerados foram comparados entre Tf e a etapa inicial em Ti.

3.5.3 Testes de sorção e quantificação do K_d

Com o objetivo de avaliar a capacidade sortiva dos amenizantes ao longo do tempo, experimentos de sorção de Cd, Cu, Pb e Zn (representativos dos metais poluentes da área de estudo, com exceção do Cd) foram conduzidos utilizando os amenizantes (controle) oriundos do experimento de envelhecimento do solo (tempo inicial e final). O experimento seguiu as mesmas condições da construção das isotermas de sorção (seção 4.6), porém com apenas uma concentração inicial do metal na concentração de 0,1 mmol L⁻¹.

3.5.4 Extração de metais solúveis em água

Testes em batelada de lixiviação de metais foram conduzidos com as amostras oriundas do experimento de “*aging*”, baseados nas prescrições da Norma ISO para os testes químicos e ecotoxicológicos em solos e materiais do solo (ISO/TS 21268-1, 2007). Para a realização de ensaios de lixiviação as amostras foram agitadas em água deionizada, numa taxa 1/10 (m/v) (6 g de

amostra em 60 mL de água Mili-Q) por 48 h. Após este período a suspensão foi centrifugada e filtrada a 0,45 microns. A seguir foi feita a medida do pH, as soluções foram acidificadas com HNO_3 1 % e estocada a 4 °C para posterior determinação de Cd, Cu, Pb e Zn. A CNA e o COD também foram quantificados nas mesmas amostragens (Ti e Tf).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FRAÇÕES DA PIRÓLISE E PODER CALORÍFICO; COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO; ANÁLISE ESTRUTURAL E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS

4.1.1 Rendimentos dos produtos de pirólise: biocarvão, bio-óleo e gases não-condensáveis e poder calorífico dessas frações

Os valores de rendimentos médios dos produtos de pirólise, a saber: biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis, estão apresentados na FIGURA 9. A biomassa FM atingiu os mais altos rendimentos para o produto sólido (74,1 %), consequentemente gerou os menores índices para os produtos líquidos e gasosos. A geração do produto líquido teve seu máximo com a biomassa BC (41 %), enquanto que a biomassa PC atingiu maior contribuição em forma de biogás (20,5 %). Entretanto, o alto rendimento do biocarvão FM pode ser devido à ineficiente carbonização, ou seja, com parte do material não carbonizado. A biomassa FM foi adquirida moída, o que pode ter resultado em poucos espaços vazios, com fluxos de calor no interior do reator comprometidos (o sistema não dispunha de agitação ou passagem de gás inerte). Para as demais biomassas, os rendimentos dos produtos de pirólise, geralmente, estiveram de acordo com os rendimentos médios tidos para processos de pirólise lenta: de 35 % para carvão, 30 % líquidos (20 % água e 10 % orgânicos) e 35 % para gases (BRIDGWATER, 2003, 2012).

O bio-óleo, obtido durante o processo de pirólise, pode ser subdividido em fração aquosa e orgânica. A fase aquosa do bio-óleo pode chegar a mais de 70 % sobre o peso do bio-óleo, sendo que somente 30 % são viáveis para uso como biocombustível através de melhoramento como, por exemplo, o hidroprocessamento (WRIGHT et al., 2010).

No presente estudo, o bio-óleo de coivara de eucalipto apresentou maiores rendimentos na fração aquosa (78,5 % sobre o total de produto líquido e 33 % sobre o total dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise) e consequente menor percentual na fração orgânica, percentual este liderado pelo

bagaço de cana que foi de 37,5 % considerando o total de produto líquido da pirólise, sendo 25,5 % sobre a proporção de produtos de pirólise.

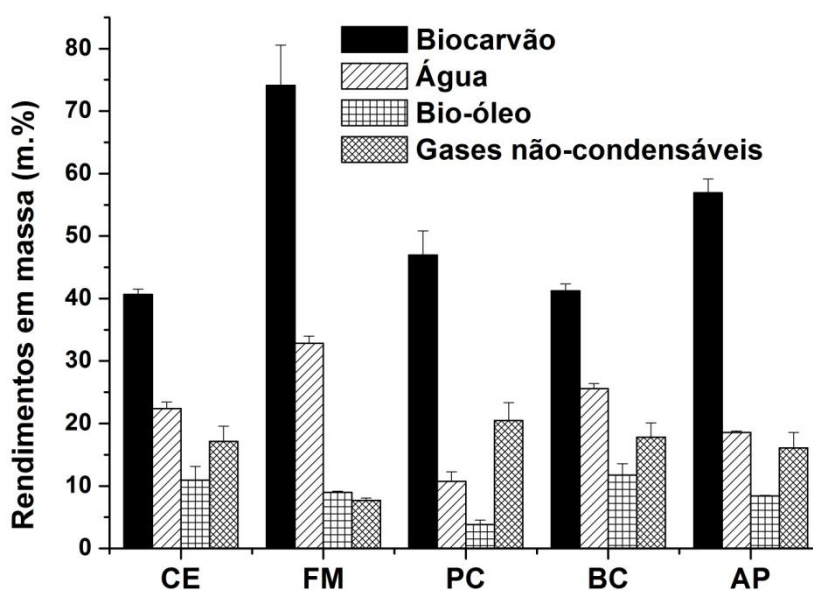


FIGURA 9 - RENDIMENTOS MÉDIOS PERCENTUAIS DE LÍQUIDOS, SÓLIDOS E GASES A PARTIR DA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS: AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).

Avaliando-se o poder calorífico das amostras de biomassa, o PC obteve valores mais altos de PCS ($23,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) e o AP obteve valores mais baixos ($14,4 \text{ MJ kg}^{-1}$) (TABELA 3).

TABELA 3 - VALORES DE PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) PARA AMOSTRAS DE BIOMASSA, BIOCARVÕES E BIO-ÓLEO.

Material	Poder calorífico superior MJ Kg^{-1}		
	Biomassa	Biocarvão	Bio-óleo
AP	$14,4 \pm 0,2$	$17,2 \pm 0,1$	$29,5 \pm 1,2$
BC	$17,3 \pm 0,5$	$24,3 \pm 0,4$	$22,7 \pm 0,1$
CE	$18,8 \pm 0,1$	$25,3 \pm 0,2$	$27,5 \pm 0,1$
FM	$21,2 \pm 0,1$	$22,7 \pm 0,8$	$27,7 \pm 0,2$
PC	$23,5 \pm 0,1$	$26,0 \pm 0,6$	$30,1 \pm 0,1$

AP: Aguapé; BC: Bagaço de cana-de-açúcar; CE: Coivara de eucalipto; FM: Farelo de mamona; PC: Pericarpo de coco.

Os produtos de pirólise *biochar* e bio-óleo (fração orgânica) tiveram maior PCS em comparação a biomassa. Os maiores valores de PCS para amostras de biocarvão e bio-óleo foram de 26 MJ kg⁻¹ para o biocarvão PC e 30,1 MJ kg⁻¹ para PC bio-óleo - fração orgânica. Os valores de PCS no presente trabalho alcançam cerca de 70 % do poder calorífico do óleo combustível mineral (43 MJ kg⁻¹), estando acima dos 40 % normalmente relatados para a combustão de bio-óleo oriundo de biomassa ou madeira (17 MJ kg⁻¹) (BRIDGWATER, 2012).

4.1.2 Identificação da composição química do bio-óleo por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)

Análise de GC/MS foi utilizada para obter informação sobre a natureza dos compostos orgânica presentes nos produtos líquidos gerados a partir da pirólise (TABELA 4). Entre 50 e 80 % da composição química relativa dos bio-óleos produzidos foram identificados a partir de investigação da presença de cerca de 160 compostos nas suas formas sililadas.

O produto mais abundante no bio-óleo AP foi o 3-piridinol, com uma percentagem relativa de até 13 %. Os compostos de nitrogênio podem ser produzidos após a pirólise de peptídeos ou da decomposição e condensação de ácidos aminados (WANG et al., 2013). Deve-se notar que a presença de tais compostos no bio-óleo pode ser uma desvantagem para a sua utilização como combustível, devido às emissões de NO_x durante a combustão (ALVAREZ et al., 2014). Outro componente significativo no bio-óleo AP, foram os compostos de furanos (8,6 %). Derivados de furano são formados durante a decomposição de hemicelulose primária a temperaturas acima de 400° C (ALVAREZ et al., 2014). O principal composto anidro sacarídeo presente no AP bio-óleo foi o levoglucosano (6,2 %), o qual é formado a partir da degradação de celulose a temperaturas entre 300 e 400° C (ALVAREZ et al., 2014). Estes resultados estão de acordo com a quantidade de hemiceluloses e celulosas presentes na matéria-prima (~ 40 %) e ao baixo teor de lignina (6,5 %) (HARUN et al., 2011).

TABELA 4 - QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DOS COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS VIA GC-MS (CONTINUA).

Tempo de Retenção	Composto	Fórmula Molecular	%AP	%PC	%FM	%BC	%CE
6,175-6,195	1-Metil-butóxi TMS	C ₈ H ₂₀ SiO	4,17	—	—	0,24	0,23
7,219-7,245	Ácido 3-Metil-butanóico TMS	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	0,55	—	0,11	—	—
7,533-7,558	Ácido pentanóico TMS	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	—	0,64	0,13	—	—
8,302	5-Metil-furfural	C ₆ H ₆ O ₂	—	0,58	—	—	—
8,324-8,350	2-Metil-butanol TMS	C ₈ H ₂₀ OSi	1,72	1,00	—	3,14	2,13
8,782-8,797	1,2-Etanediol TMS	C ₈ H ₂₂ O ₂ Si ₂	4,24	1,65	0,55	1,37	1,78
9,024-9,047	Furan-2-ol TMS	C ₇ H ₁₂ O ₂ Si	3,97	0,35	0,77	0,14	0,37
9,128-9,150	3,6-dioxi-2,7-disilaoctano TMS	C ₉ H ₂₄ O ₂ Si ₂	0,70	0,32	—	0,32	0,45
	/2,2,4,7,7-pentametil TMS						
9,892	2-Piridinol TMS	C ₈ H ₁₃ NOSi	—	—	0,28	—	—
10,033-10,047	Ácido hexanóico TMS	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	0,29	—	0,40	—	—
10,265-10,284	Fenol TMS	C ₉ H ₁₄ SiO	3,93	26,97	2,32	1,11	0,46
10,447-10,462	Ácido 2-hidróxi-propanóico TMS	C ₉ H ₂₂ Si ₂ O ₃	1,81	2,09	—	1,04	0,77
10,797-10,810	Ácido 2-Hidróxi-acético TMS	C ₈ H ₂₀ Si ₂ O ₃	0,74	4,76	—	4,36	3,56
11,210-11,214	Inosose, 2-desoxi-, o-metiloxime, tetracis-o- TMS	C ₁₉ H ₄₅ NO ₅	—	—	—	0,27	0,73
11,383	Ácido metil-hexanóico TMS	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	—	—	0,23	—	—
11,743-11,753	Ácido 2-Hidróxi-butanóico TMS	C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si	0,30	0,14	—	0,48	0,23
11,935-11,969	3-Piridinol TMS	C ₈ H ₁₃ NOSi	13,07	1,12	2,91	—	—
12,025	2-Metil fenol TMS (guaiacol)	C ₁₀ H ₁₆ OSi	—	0,34	—	—	—
12,038	3-Metilciclopent-1-en-1-ol TMS	C ₉ H ₁₈ OSi	—	—	—	2,07	1,95
12,04	4-Piridinol TMS	C ₈ H ₁₃ NOSi	1,36	—	—	—	—
12,084	2-Pirrolidinona TMS	C ₇ H ₁₅ NOSi	—	—	0,64	—	—

TABELA 4 - QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DOS COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS VIA CG-MS (CONTINUAÇÃO).

Tempo de Retenção	Composto	Fórmula Molecular	%AP	%PC	%FM	%BC	%CE
12,171-12,184	Tetrahidro-3-furanmetanol TMS	C ₈ H ₁₈ SiO ₂	3,70	2,19	—	1,37	3,08
12,208-12,219	Éter 4-metilfenil TMS	C ₁₀ H ₁₆ OSi	—	1,42	1,43	0,44	—
12,367-12,371	Ácido 3-metil-3-hidroxi-butanóico TMS	C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si	0,53	—	—	0,14	—
12,519-12,558	Ácido heptanóico TMS	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	—	0,18	0,27	0,22	0,19
12,723	Fenil éter TMS	C ₉ H ₁₄ OSi	—	—	0,18	—	—
12,800-12,848	Ácido d-xilo-hexônico, 3-desoxi; g-lactona TMS 5- (1,2-di-hidroxietil)-4-hidróxidihidrofuran-2 (3H) -ona	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	0,97	—	—	0,26	0,14
12,828-12,856	3-Hidroxi-6-metilpiridina 1 TMS	C ₉ H ₁₅ NOSi	—	0,19	0,25	—	—
13,056-13,066	Ácido 2,4-hexadienóico TMS	C ₁₂ H ₂₂ SiO ₂	1,62	0,86	—	2,11	2,57
13,246-13,247	Ácido acético, bis [(trimetilsilil) oxi] éster TMS	C ₁₁ H ₂₈ O ₄ Si	—	—	—	0,39	0,47
13,502-13,513	2-Metóxfenol TMS	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	0,94	2,20	1,17	1,16	1,67
13,664-13,674	Ácido 4-hidroxi-butanóico TMS	C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si ₂	1,81	0,84	—	0,41	0,73
13,867-13,868	Éster do ácido benzóico TMS	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	0,46	0,55	—	0,18	—
14,240-14,250	3,7-Dioxa-2,8-disilanonane, 2,2,8,8-tetrametil-5- (TMS) oxi]	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	5,95	1,05	1,33	0,67	0,61
14,901-14,915	1,2-Benzenodiol bis (TMS) éter (Catecóis)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	5,93	17,32	5,34	4,74	5,84
15,161-15,172	3-Metil-4-hidroxibutirato 2 TMS	C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si	0,52	0,34	—	0,25	0,47
16,178-16,194	Ciclo-hexeno, 3- (3-metil) -hexil TMS	C ₁₆ H ₃₂ OSi	3,42	3,22	1,13	2,10	7,6
16,228-16,233	Pentanodióico, éster bis TMS	C ₁₁ H ₂₄ O ₄ Si	—	—	—	0,27	0,21
16,281-16,292	Ácido butanóico, 2,4-bis [(trimetilsilil) oxi] - éster TMS	C ₁₃ H ₃₂ Si ₃ O ₄	0,48	0,75	—	0,57	0,55
17,260-17,266	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si ₂	—	0,94	0,71	0,64	3,48
17,300-17,304	3-Metil-2-nitro-benzenoetanol TMS	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ Si	—	—	0,26	0,51	2,55
17,577-17,594	1,2,6-hexanotriol TMS	C ₁₅ H ₃₈ O ₃ Si ₃	4,76	6,27	0,22	12,08	14,7

TABELA 4 - QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DOS COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS VIA CG-MS (CONCLUSÃO).

Tempo Retenção	de	Composto	Fórmula Molecular	%AP	%PC	%FM	%BC	%CE
17,786-17,801		2-Etil-1,3-propano TMS	C ₁₁ H ₂₈ O ₂ Si ₂	1,60	1,04	—	2,56	0,96
18,179		Ácido undecenóico TMS	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si	—	—	4,78	—	—
18,407		Ácido 3-Hidroxibenzóico TMS	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	—	1,64	—	—	—
20,049-20,057		Levogluocosano TMS	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	6,20	0,44	0,13	5,57	2,95
23,835		Ácido hexadecanóico, TMS éster	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	—	—	4,24	—	—
25,445		Ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z) de TMS éster	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ Si	—	—	2,13	—	—
25,507		Ácido 3-octadecadienóico TMS	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	—	—	6,71	—	—
25,566		Ácido 9-octadecenóico TMS	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	—	—	7,21	—	—
25,732		Ácido octadecanóico TMS	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	—	—	3,51	—	—
27,16		Ácido 3-docosenóico, TMS éster	C ₂₅ H ₅₀ O ₂ Si	—	—	12,17	—	—
27,266		Ácido 5-docosenóico, TMS éster	C ₂₅ H ₅₀ O ₂ Si	—	—	2,57	—	—
Total				75,74	81,40	64,08	51,18	61,43

AP: Aguapé; BC: Bagaço de cana-de-açúcar; CE: Coivara de eucalipto; FM: Farelo de mamona; PC: Pericarpo de coco.

¹Na soma foram considerados também a quantificação de compostos não-identificados. (DOUMER et al., 2015);

Em negrito estão destacados os componentes encontrados em maior percentual.

Fenóis como catecóis foram os principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo PC, o que poderia ser atribuído ao elevado teor de lignina (até 25 %) das cascas de coco verde (GONÇALVES et al., 2014). Estes compostos são formados durante a decomposição de macromoléculas de lignina em temperaturas acima de 350° C, e incluem catecóis (*orto*-benzenodióis), guaiacóis (metóxi-fenóis), e alquil-fenóis (ALVAREZ et al., 2014).

Ácidos orgânicos, tais como hexadecanóico, octadecanóico, 9,12-octadecenóico (z, z), 3-docosenóico e 5-docosenóicos estão presentes somente no bio-óleo FM. Esses ácidos podem ser remanescentes do processo de extração do óleo de mamona, permanecendo na matéria-prima. Os hidrocarbonetos presentes no bio-óleo originam-se a partir dos grupos de carboidratos e lipídeos das biomassas (WANG et al., 2013). A presença de fenóis e ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa (FAME) em bio-óleos poderia incrementar o PCS (MANTILLA, 2014).

Os bio-óleos derivados de BC e CE foram bastante semelhantes entre si, com rendimentos de até 12 % de 1,2,6 - hexanotriol como principal constituinte, o que provavelmente foi produzido pela clivagem de moléculas fracas de hexose tais como glicose e manose a partir de celulose e hemicelulose.

4.1.3 Análise estrutural

4.1.3.1 Análise das biomassas, biocarvões e subprodutos industriais por DRIFT na região do infravermelho médio

A análise de DRIFT indica que os grupos funcionais dos biocarvões obtidos entre as diversas biomassas são muito semelhantes e grupos aromáticos e alifáticos são predominantes (FIGURA 10).

As bandas em torno de 2850 a 3000 cm^{-1} correspondem a vibrações simétricas e antissimétricas de CH_3 alifático (ANGIN, 2012; ÖZÇİMEN e ERSOY-MERİÇBOYU, 2010). Observa-se que FM apresenta bandas intensas relatadas a grupamentos alifáticos (2930 e 2857 cm^{-1}), devido à pirólise incompleta. Os picos de absorvância entre 1415 e 1800 cm^{-1} representam o estiramento vibracional $\text{C}=\text{C}$ em diversos ambientes químicos, e são indicativos de alcanos e aromáticos. Os picos entre 1050 e 1350 cm^{-1} ocorrem com a presença de álcoois, fenóis,

éteres e ésteres primários, secundários e terciários mostrando o estiramento C-O e vibração deformacional de grupos R-O-H. Os picos entre 630 e 850 cm^{-1} correspondem a vibrações C-C-H fora do plano de aromáticos, e indica a presença de hidrogênios aromáticos adjacentes (ANGIN, 2012; ÖZÇİMEN e ERSOY-MERİÇBOYU, 2010).

Os espectros das matérias-primas, biomassas, apresentam algumas diferenças em comparação aos biocarvões. Foram verificadas nas biomassas bandas entre 1650 - 1515 cm^{-1} atribuídas às bandas de estiramento de grupos C=C e C=N, característicos de lignina e proteínas, respectivamente. Esses resultados concordam com os trabalhos prévios (AHMAD et al., 2012; AL-WABEL et al., 2013; APAYDIN-VAROL e PÜTÜN, 2012), em estudos com diferentes biomassas usadas para pirólise.

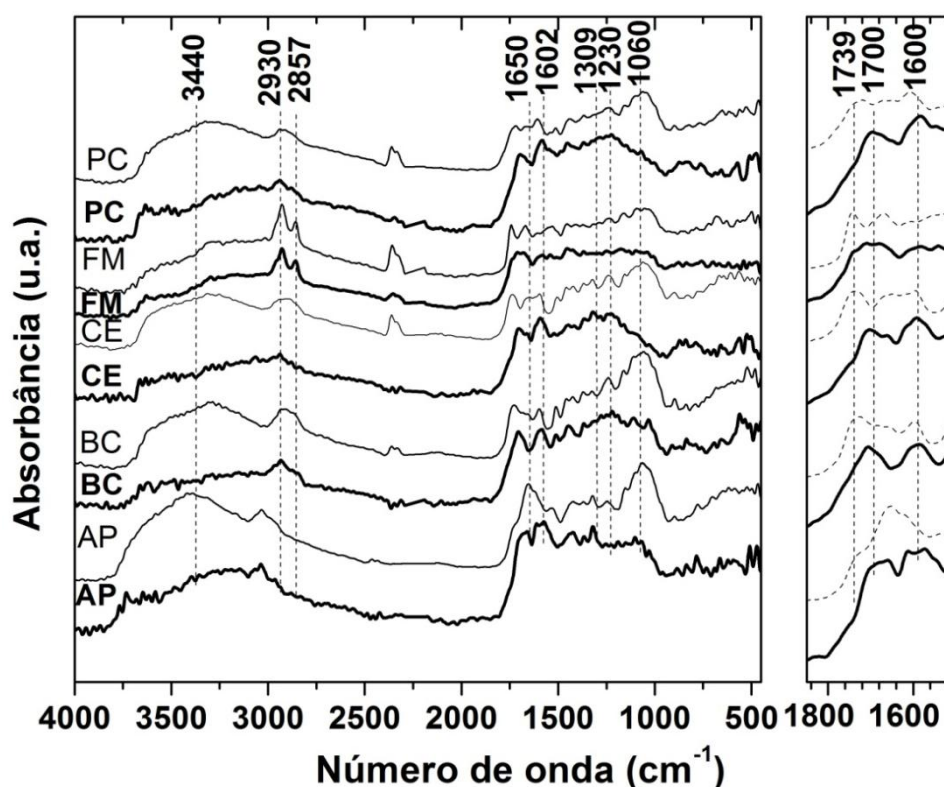


FIGURA 10 - ESPECTRO DE DRIFT OBTIDOS DOS BIOCARVÕES (LINHAS EM NEGRITO) E BIOMASSAS (LINHAS EM CINZA): AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).

As bandas nas regiões entre 3200 - 3400 cm^{-1} , de estiramento vibracional O-H que podem ser atribuído à celulose, e 3330 - 3060 cm^{-1} , estiramentos vibracionais N-H e C-H de aromáticos referentes à celulose e proteínas

(SILVERSTEIN et al. 2007), praticamente desaparecem após o processo de pirólise.

Estruturas aromáticas nas amostras de biomassas são confirmadas por bandas de absorção muito forte em torno de 1060 cm^{-1} , que demonstram a presença de lignina (APAYDIN-VAROL e PÜTÜN, 2012). Os picos de absorção em torno de 1739 cm^{-1} observados na biomassa são referentes ao estiramento C=O de ésteres e aldeídos (KAAL et al., 2012). A intensidade deste sinal decresce após a pirólise, enquanto a intensidade da banda a 1700 cm^{-1} aumenta para todos os biocarvões (veja a magnificação no lado direito da FIGURA 10). Essa característica tem sido observada previamente durante a pirólise da lignina, e foi atribuída a formação de aromáticos contendo grupos carbonil (KAAL et al., 2012; SHARMA et al., 2004). Da mesma forma, bandas próximas a 1602 cm^{-1} referente a estiramentos C=C, em anel aromático, são mais intensas nos espectros dos biocarvões (AHMAD et al., 2012; AL-WABEL et al., 2013). Nesse sentido, a destruição térmica da celulose e da lignina nas matérias-primas pode resultar na exposição de alquil alifáticos $-\text{CH}_2$, hidroxila $-\text{OH}$, éster C=O, e grupos funcionais aromáticos C=O (AHMAD et al., 2012).

Os espectros de DRIFT dos subprodutos FC, CCA e AVF são apresentados na FIGURA 11.

As amostras CCA e AVF apresentam uma banda intensa cerca de 1100 cm^{-1} . Esta absorção é atribuída aos estiramentos de Si-O-Si, $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ e a deformação de $-\text{OH}$ (SRIVASTAVA et al., 2006). No caso das amostras CCA e AVF podem ser atribuídas quase que exclusivamente a grupos Si-O-Si. Esses grupos polares na superfície do sorvente podem apontar condições de maior CTC para estes materiais (SRIVASTAVA et al., 2006). As bandas em torno de 800 e 470 cm^{-1} , presentes em todas as amostras e com menor intensidade no FC, indicam a presença de Si-OH (UMEDA e KONDOH, 2010). A absorção em 620 cm^{-1} é observada apenas em CCA e pode ser atribuída ao tetraedro de SiO_4 apresentado na forma de cadeia, anel ou uma estrutura mais complexa. AVF apresenta uma absorção a 690 cm^{-1} característica de quartzo. Os finos de carvão apresentam algumas bandas típicas já descrita por Angelo et al. (2013). São exemplos as bandas a 1380 cm^{-1} , estiramento simétrico de C-O, e em torno de 1600 cm^{-1} devido a C=C ou estiramento C=O em anéis aromáticos. A presença de

minerais contendo fosfato e silicatos são detectados a 1028 cm^{-1} no material FC (ZMORA-NAHUM et al., 2007).

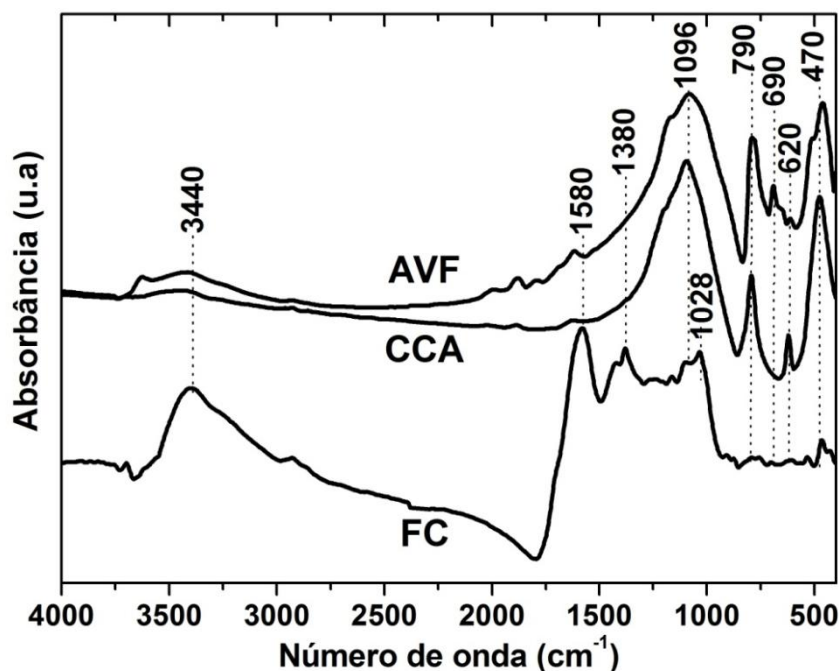


FIGURA 11 - ESPECTRO DE DRIFT OBTIDOS DOS SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).

4.1.3.2 Análise dos biocarvões por RMN do ^{13}C CP/MAS

A análise usando a polarização cruzada em torno do ângulo mágico (CP/MAS) do ^{13}C RMN foi usada para investigar as estruturas químicas dos *biochars* (FIGURA 12). A atribuição das absorções de ressonância foi baseada em estudos anteriores de uma variedade de amostras de biomassa, incluindo pinha, torta de soja, haste do milho e casca de amendoim (APAYDIN-VAROL e PÜTÜN, 2012), bem como resina de pinheiro (KIM et al., 2012) e *Miscanthus sp.* (MELLIGAN et al., 2012).

O espectro de todos os biocarvões exibiu picos em 0-50 ppm correspondente aos carbonos alifáticos.

Observou-se uma série de diferenças entre os biocarvões: picos de carboidratos na faixa de 50-100 ppm foram observados apenas nos espectros das amostras de biocarvão CE e FM (as mesmas amostras para as quais estruturas lineares com grupos carbonila foram detectados por espectroscopia de DRIFT,

mesmo depois de pirólise). Para FM, sinais entre 72 e 75 ppm, e a 105 ppm, foram relacionados com as ressonâncias de átomos de carbono em celulose e hemicelulose, indicando, conforme dito acima, onde, mesmo após a pirólise é possível detectar compostos lábeis.

O biocarvão PC apresentou um pico claro a 150 ppm, o que indica que carboidratos residuais permaneceram no biocarvão após a pirólise. Esse biocarvão também mostrou um sinal em 173 ppm, a partir dos grupos carboxílicos de grupamentos acetil provavelmente provenientes de hemiceluloses.

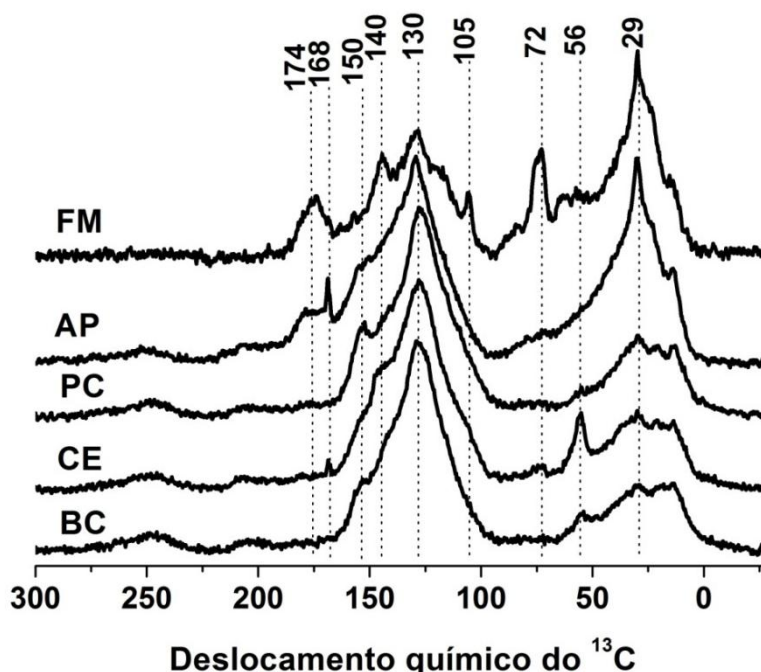


FIGURA 12 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DOS BIOCARVÕES DE AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).

A absorção em sinal a 130 ppm, relacionado aos carbonos aromáticos, esteve presente nos espectros de todas as amostras, e a sua elevada intensidade pode ser explicada pela formação de compostos aromáticos mais estáveis a partir de hidratos de carbono (celulose e hemicelulose), durante o processo de pirólise.

O pico em 29 ppm é correspondente aos grupos metil e acetil de carbonos alifáticos, sendo este pico mais intenso para os biocarvões FM e AP, indicando uma presença significativa destes compostos.

O sinal em 54 - 56 ppm, que reflete grupos metóxi associados à lignina, foi observado para o biocarvão CE, indicando a pirólise incompleta. A presença

de lignina nos biocarvões poderia ser explicada pela sua tolerância às temperaturas mais elevadas, em comparação às celuloses e hemiceluloses.

4.1.3.3 Análise dos subprodutos industriais por DRX

Na FIGURA 13 estão dispostos os difratogramas das amostras de subprodutos industriais. Os biocarvões não foram analisados por DRX visto tratar-se de material amorfo (REGMI et al., 2012).

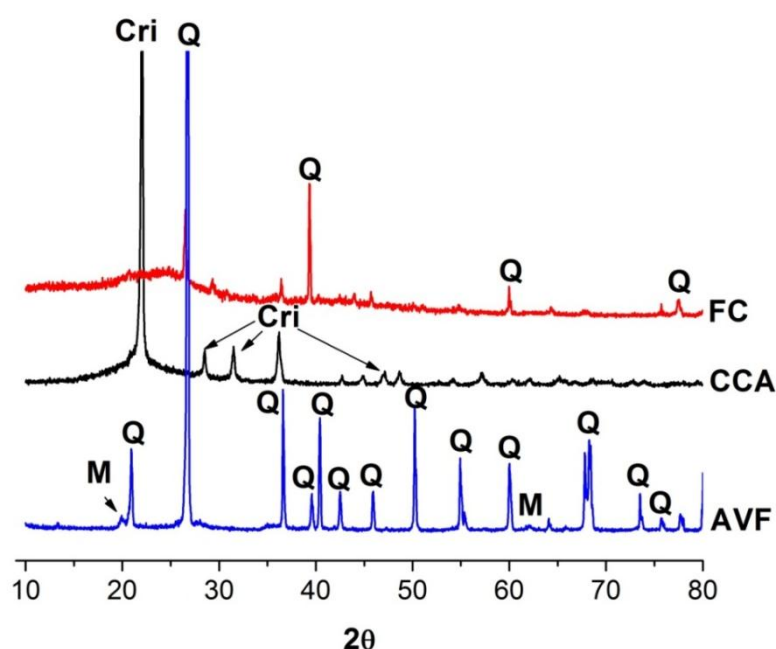


FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC). Q = QUARTZO (PDF 83-0539), CRI = CRISTOBALITA (PDF 75-0923), M = MONTMORILONITA -15A (PDF 29-1498).

Os finos de carvão vegetal apresentam uma fase amorfa centrada em 2θ próximo a 25° , indicando a estrutura amorfa do carbono (MOPOUNG, 2008). De acordo com os resultados de DRIFT, este material é composto de algumas impurezas de quartzo. Para CCA é observado o mineral cristobalita (SiO_2), quartzo polimorfo, estrutura anteriormente elucidada por Srivastava et al. (2006) para cinzas de casca de arroz. Uma rampa suave centrada em 2θ de $21,8^\circ$ indica que a celulose cristalina foi convertida em uma estrutura amorfa aleatória pela combustão (FERRARO e NANNI, 2012). A principal fase no AVF foi o quartzo, com uma pequena porção de montmorilonita. Esse mineral é um filossilicato 2:1,

que pode apresentar sítios para ligação com metais, sendo que os valores de CTC da montmorilonita variam entre 70 e 120 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (ESSINGTON, 2004).

4.1.3.4 Análise térmica das biomassas (TG/DTG)

O perfil de pirólise é apresentado pelas curvas de TG e DTG para as biomassas AP, BC, CE, FM e PC, que são bastante similares, enquanto a biomassa FM mostrou distinção na curva DTG (FIGURA14).

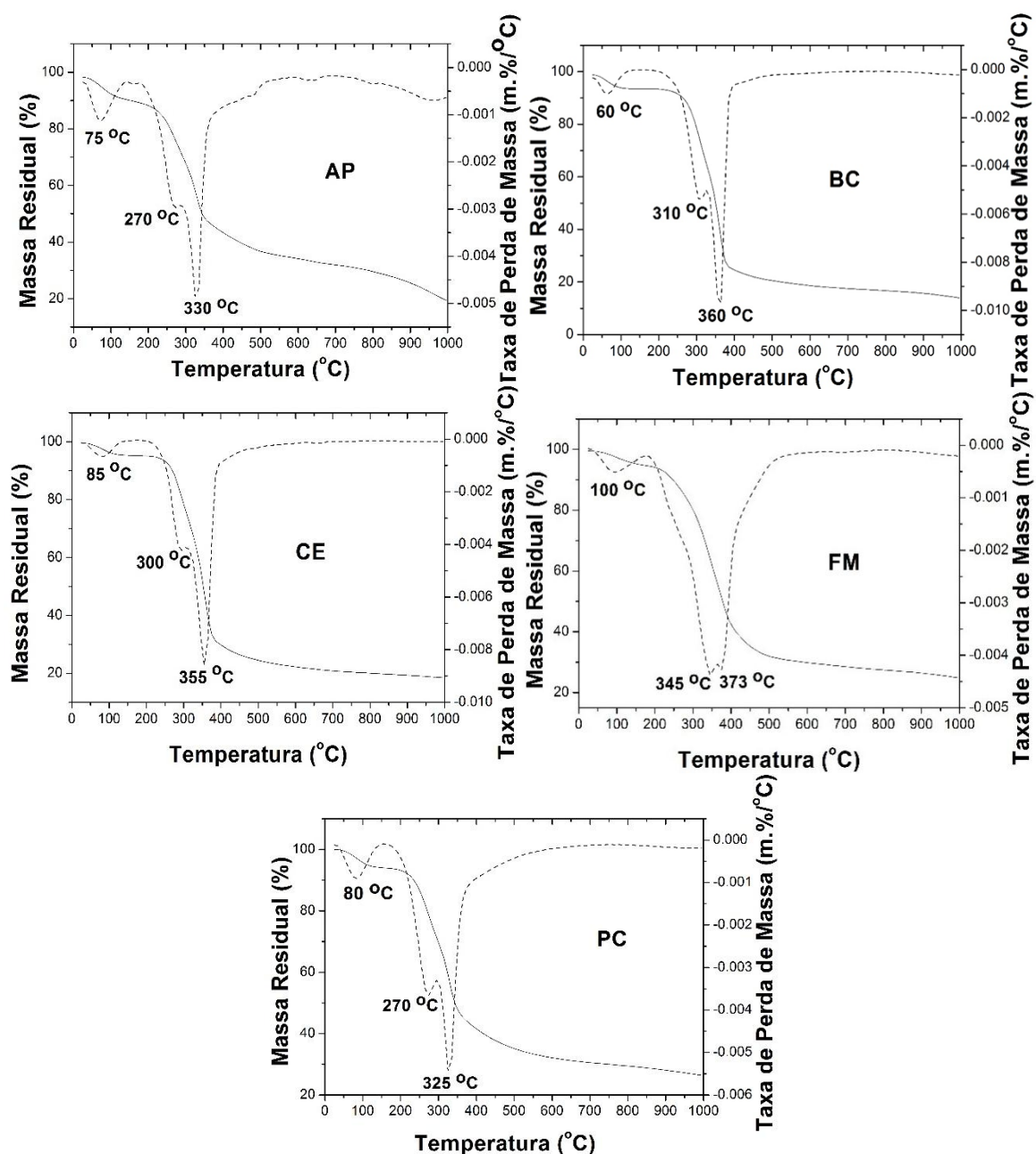


FIGURA 14 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL DAS BIOMASSAS AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC).

Para todas as amostras de biomassa, a primeira perda de massa indicada na curva DTG termina em 130 °C, e pode ser atribuída a perda de água, envolvendo a remoção da umidade. O próximo evento ocorreu em torno de 200 - 300 °C, correspondente à faixa de degradação da hemicelulose que é de 220 - 315 °C (YANG et al., 2007).

As maiores perdas de massa 330 - 370 °C, dependendo da biomassa, e pode ser correspondente a degradação da celulose (faixa de decomposição de 315 - 400 °C (YANG et al., 2007). O perfil exibido por FM durante a decomposição da celulose mostrou a presença de dois largos picos, em 345 °C e 373 °C, ao invés de um único pico apresentado pelas outras biomassas. Este resultado está de acordo com a degradação parcial da celulose à 350 °C durante a produção de biocarvão, anteriormente detectado pelas técnicas de RMN (ver seção 4.1.3.2) e DRIFT (ver seção 4.1.3.1). A decomposição da lignina ocorre lentamente ao longo de toda a faixa de temperatura de análise (partindo da temperatura ambiente até 900 °C).

4.1.4 Parâmetros físico-químicos, elementos majoritários e traços dos biocarvões produzidos e subprodutos industriais

A maioria dos materiais apresenta pH básico, exceto BC e FM (TABELA 5).

Os subprodutos industriais CCA e AVF são essencialmente inorgânicos, de acordo com o seu elevado teor de percentagem de Si. Por outro lado, valores de perda por ignição e carbono orgânico dissolvido, indicam alto teor de matéria orgânica nas amostras de biocarvão e finos de carvão, correspondente às respectivas constituições em percentagem de carbono (C %).

Os biocarvões FM e AP têm altos teores de COD em comparação com outras amostras e se correlacionam com os seus valores de AF, AH e CTC. No caso dos biocarvões foi encontrada forte correlação entre o COD e AF ($R^2 = 0,93$), bem como entre COD e AH ($R^2 = 0,92$).

TABELA 5 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCARVÕES DE AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC) E SUBPRODUTOS AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF); CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).

Parâmetro		AP	BC	CE	FM	PC	AVF	CCA	FC
pH		9,2	6,0	7,2	6,6	7,1	8,0	9,3	8,1
Umidade (%)		2,5	3,5	4,9	5,2	3,6	1,5	0,5	4,8
LOI (%)		71	87	95	90	93	4	4	80
COT (%)		43	60	66	54	70	1,7	2,5	30
CTC (meq100 ⁻¹)		37,6	6,7	9,5	24,5	13,7	4	2,4	3,2
COD (mg L ⁻¹)		649	157	198	796	109	27	26	25
AH (%)		5,7	0,9	1	14	<0,5	<0,5	<0,5	0,6
AF (%)		9,2	5,2	5,5	9,7	3	1,2	<0,5	3
ASE (m ² g ⁻¹)		-	2,2	1,4	0,1	-	2,3	10,5	19
CNA (meq kg ⁻¹)		775	130	155	320	180	150	90	535
CNB (meq kg ⁻¹)		4450	1350	2550	1100	1250	1050	5300	1700
Elementos majoritários e traços (mg kg ⁻¹)									
Si	CT	40970	47570	5600	18940	5260	247550	429140	37660
Al	CT	7440	15150	4730	14140	43040	71130	730	145
Fe	CT	5775	6600	850	3820	155	5400	660	14560
Ca	CT	136580	2040	12495	12685	2675	1290	5260	17400
	MS	925	225	320	680	21	40	45	165
Mg	CT	83615	1165	2735	6910	100	2010	3090	3910
	MS	5905	955	350	610	73	60	110	85
Mn	CT	2335	210	900	260	18	80	1825	1215
	MS	9	10	25	12	<lq	2	23	2
K	CT	117260	3515	6360	11970	15700	7720	12595	6895
	MS	61277	680	1260	4630	9865	50	1685	2075
P	CT	5890	435	920	9050	2160	220	3165	1115
	MS	2410	57	105	470	270	5	575	25
Pb	CT	150	12,5	10	10	10,5	10	145	15
	MS	0,2	0,005	0,01	0,2	0,03	0,1	0,01	0,01
Zn	CT	160	60	50	180	50	45	55	75
	MS	2	0,15	0,15	2,2	0,3	1,5	0,1	0,1
Cd	CT	1,5	0,55	0,55	0,6	0,8	1	3,5	0,5
	MS	0,01	0,002	0,01	0,03	0,004	0,05	0,005	0,001
Ni	CT	40	20	10	7,0	15	10	10	130
	MS	0,35	0,06	0,2	0,28	0,04	0,01	0,01	0,01
Cu	CT	30	17	15	9,5	5,7	10	10	35
	MS	0,2	0,05	0,05	0,5	0,06	0,2	0,02	0,05
As	CT	15	0,5	0,3	0,2	0,7	1	30	1
	MS	0,3	0,02	0,02	0,08	0,03	0,07	0,2	0,02
Cr	CT	45	9	7	15	4,5	175	10	8
	MS	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq

<lq- menor que o limite de quantificação; CT- conteúdo total de metais determinado pelo método EPA 3052; MS- conteúdo de metais solúveis em água (*water-soluble*), 1:25 m/v; LOI - valores de perda por ignição (*loss-on-ignition*); COT - carbono orgânico total; CTC - capacidade de troca de

cátions; COD - carbono orgânico dissolvido; AH - ácidos húmicos; AF - ácidos fúlvicos; ASE - área superficial específica; CNA - capacidade de neutralização ácida; CNB - capacidade de neutralização básica.

Os valores de CNA para todos os materiais estudados estiveram abaixo dos valores relatados para outros amenizantes alternativos de solo (GONZÁLEZ-NÚÑEZ et al., 2011), estando dentro da faixa encontrada para biocarvões (VENEGAS et al., 2015). Como esperado, a CNA correlacionou-se com CTC ($R^2 = 0,70$). A ASE, medida por BET, mostrou valor máximo para FC. A ASE para biocarvões produzidos a partir de várias biomassas têm sido considerada baixa (HAN et al., 2013; INYANG et al., 2011).

A composição dos elementos maiores e traços foi determinada, a fim de verificar a sua influência no processo de sorção e classificação de riscos ambientais. Os conteúdos de Cd, Cu, Pb, Zn nos oito materiais foram extremamente baixos e, portanto, poderiam ser insignificantes no que diz respeito ao efeito sobre os experimentos de sorção. O teor de K foi maior para o AP, sendo essencialmente disponível, o que poderia interferir com o equilíbrio das isotermas de sorção de metais. Além disso, os teores de Ca e Mg foram mais altos para AP, possivelmente relacionados com a sua maior capacidade de neutralização ácida e CTC.

4.2 EXPERIMENTOS DE SORÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMENIZANTES

4.2.1 Descrição das isotermas de sorção e parâmetros derivados

Os dados $C_{\text{sorb}} \times C_{\text{eq}}$ podem fornecer informações sobre a afinidade do sorvato com o sorvente, de acordo com o declive das curvas (FIGURAS 15 e 16).

A maioria das isotermas pode ser classificada como de classe H (isoterma de alta afinidade) de acordo com a classificação de Giles e colaboradores (GILES et al., 1974). Isso significa uma afinidade muito elevada para a superfície do biocarvão e subprodutos. A isoterma tipo H pode indicar a formação de complexos de superfície de esfera interna (ESSINGTON, 2004). No entanto, para a isoterma AP-Cu a sorção de elementos traço pode ser descrita pela isoterma do tipo S. A isoterma S é caracterizada por uma pequena inclinação à baixa

superfície de cobertura com o aumento da concentração do sorvato. Este tipo de isoterma sugere que a afinidade do sorvato com o subproduto ou biocarvão é menor do que pela solução aquosa quando a concentração de sorvato na solução é baixa (ESSINGTON, 2004) e podem estar ocorrendo reações de competição em solução, as quais interferem com a sorção do soluto (HINZ, 2001). Por um lado, a alta concentração de Ca, Mg e K solúveis em água presentes no lixiviado do AP pode apresentar competição por sítios de sorção com o metal e pode ter afetado a sorção de metais a baixa concentração. Entretanto, a competição estaria ocorrendo com o COD, sendo que o Cu poderia estar formando complexos com grupos oxigenados e nitrogenados do COD, mesmo a baixas concentrações de COD em solução (exemplo 40 mg L^{-1}). Adicionalmente, a afinidade de COD por Cu têm sido comprovada como sendo mais forte que por outros metais como Cd, Ni e Pb (CHRISTENSEN e CHRISTENSEN, 1999; CHRISTENSEN et al., 1999).

As isotermas FC-Pb e FC-Cu podem ser classificadas como tipo L, o que indica que, embora evidenciando mudanças na afinidade com o aumento da sorção do metal, os sítios de sorção são progressivamente saturados e a máxima sorção foi razoavelmente encontrada. Estas duas isotermas são consistentes com o baixo conteúdo de COD no FC, não sendo esperadas reações de competição a baixa concentração de metais (KHOKHOTVA e WAARA 2010).

O K_d é um parâmetro muito aceitável para comparar a capacidade de sorção de diferentes sorventes específicos de íons de acordo com as mesmas condições experimentais. Assim, um alto valor de K_d indica alta retenção de metal pela fase sólida através de interações químicas, resultando em baixa biodisponibilidade do metal em causa (SHAHEEN et al., 2013). Baseado no $K_{d,max}$ (K_d máximo), o FC e AP apresentaram maior capacidade de retenção de metal e os valores chegaram a ordem de 10^6 (TABELA 7). Por outro lado, os valores de K_d foram bastante semelhantes entre as amostras estudadas. Os percentuais de remoção deduzidos de $K_{d,min}(R_{min}, \%)$ e $K_{d,max}(R_{max}, \%)$ se apresentaram sempre acima de 95%, confirmando a eficiência dos biocarvões e subprodutos industriais no tratamento de água contaminada por íons metálicos. Os valores de K_d (mínimo e máximo) obtidos neste trabalho, geralmente estão dentro do intervalo encontrado com subprodutos por Shaheen et al. (2013). No entanto são geralmente superiores ao reportado na literatura (INYANG et al., 2011; REGMI et

al., 2012; TONG et al., 2013; XU et al., 2013), especialmente para Cd (para todos os materiais e biocarvões) e para AP e FC (para todos os metais).

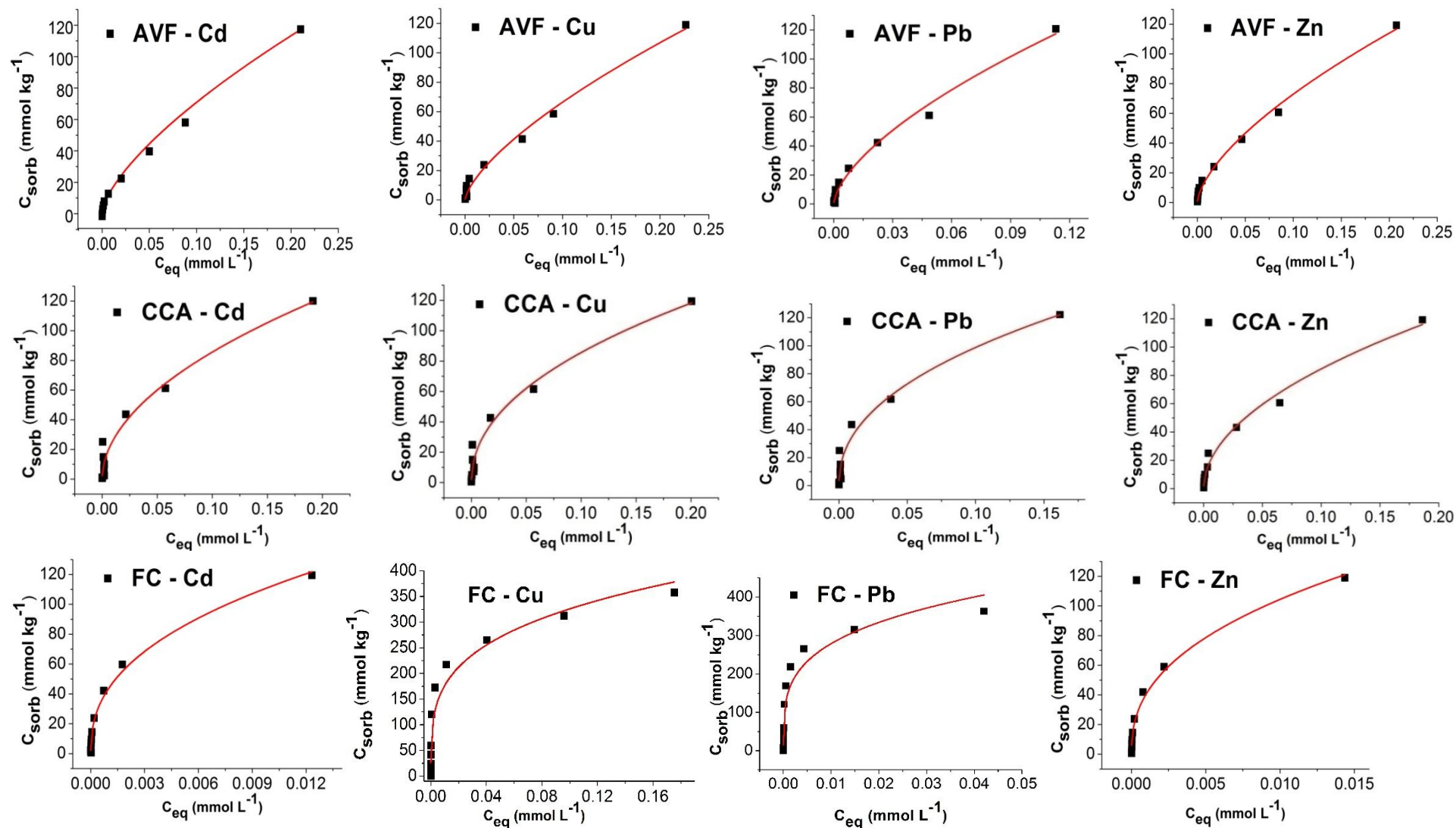


FIGURA 15 - ISOTERMAS DE SORÇÃO COM OS SORVATOS Cd, Cu, Pb E Zn, E SORVENTES AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO (AVF), CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA) E FINOS DE CARVÃO (FC).

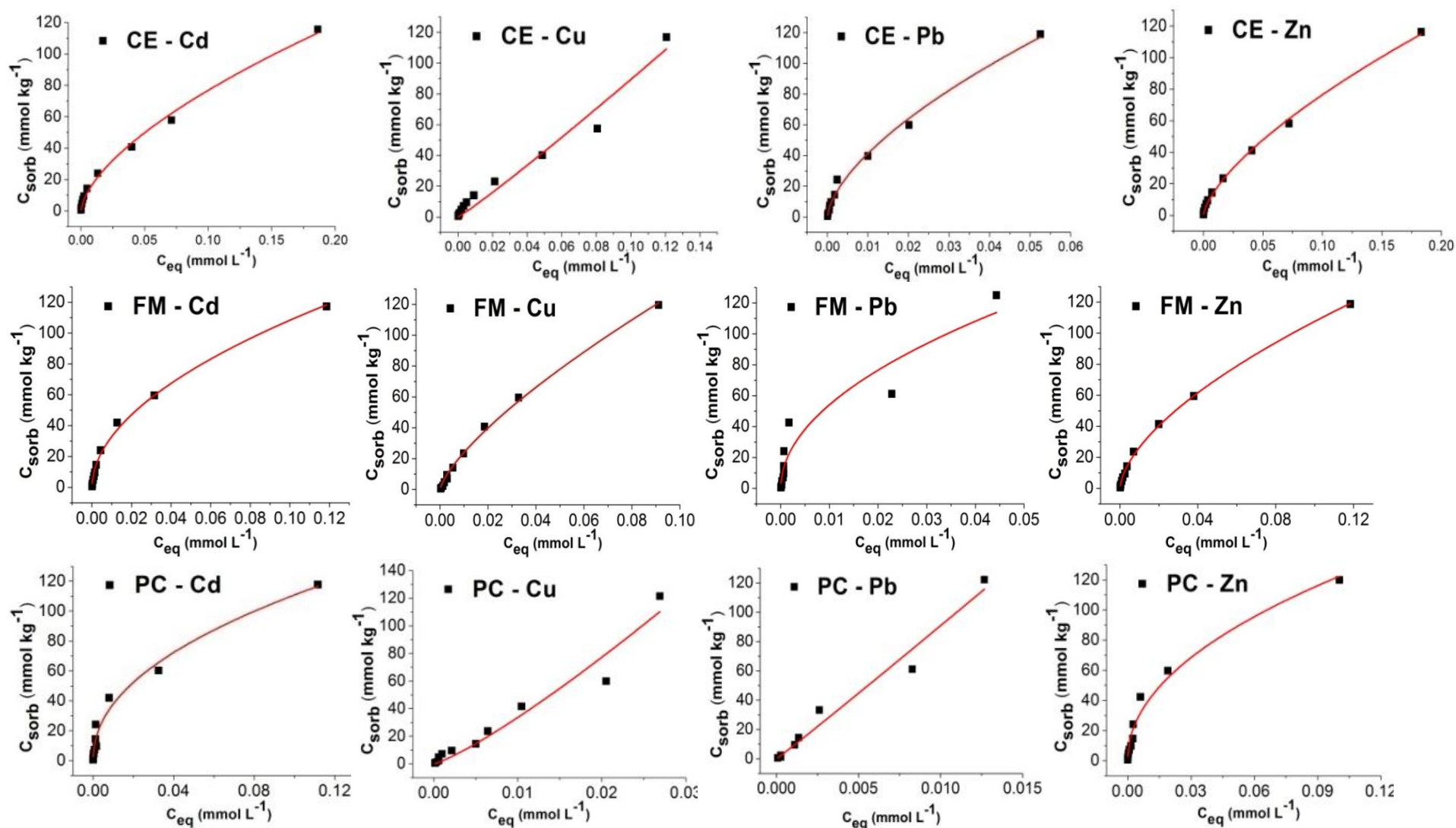


FIGURA 16 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM BIOCARVÕES AGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC) (CONTINUA).

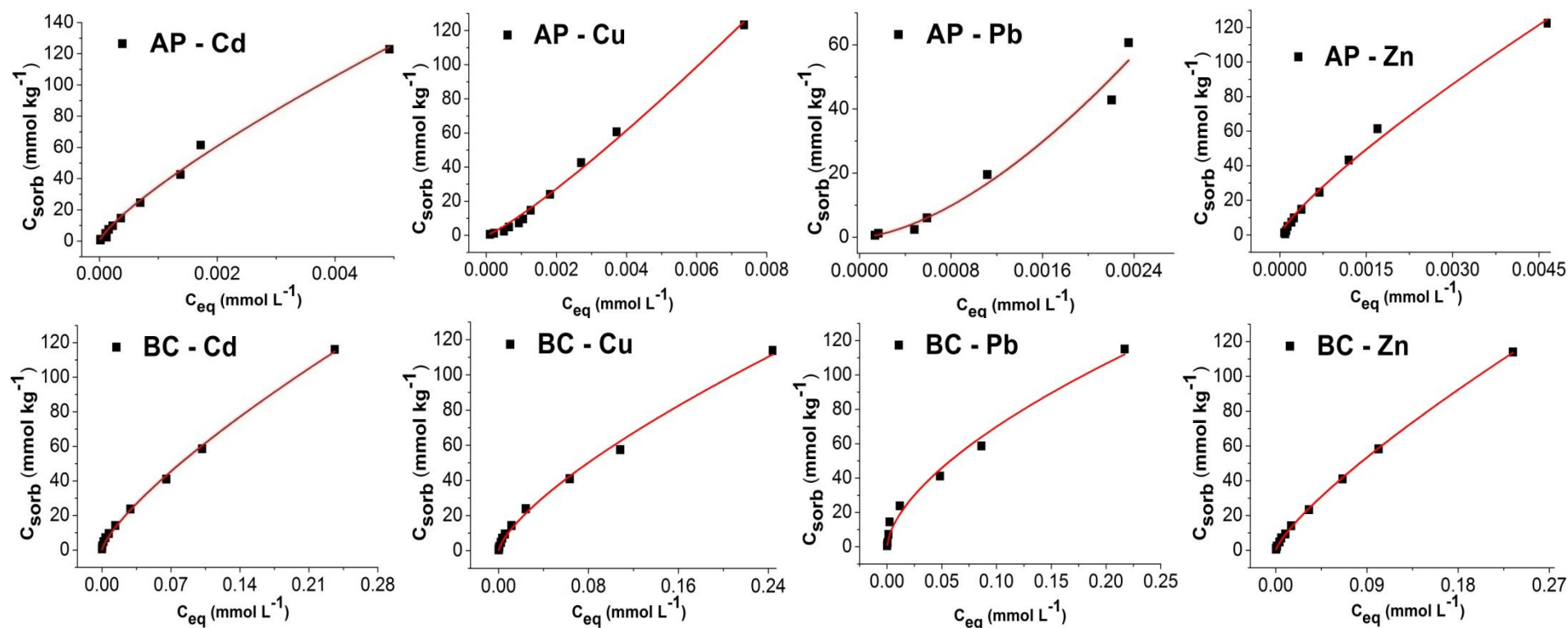


FIGURA 16 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM BIOCARVÕES DEAGUAPÉ (AP), BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC), COIVARA DE EUCALIPTO (CE), FARELO DE MAMONA (FM) E PERICARPO DE COCO (PC) (CONCLUSÃO).

A alta afinidade de AP pelos metais pode ser explicada por seu alto pH e CNA, bem como alta CTC e elevado conteúdo de cálcio, magnésio e potássio no caso do AP, que poderia promover a sorção via mecanismos de troca iônica. Adicionalmente, o alto conteúdo de fósforo solúvel neste biocarvão poderia aumentar a precipitação via formação de fases sólidas metal-fosfato (INYANG et al.; 2012 e KOŁODYŃSKA et al., 2012). Os mecanismos de sorção de esfera interna são também favorecidos, no caso do AP, que apresenta a maior concentração relativa de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos dentre os biocarvões examinados (TABELA 6).

A alta afinidade do subproduto FC pelos metais pode ter se baseado na melhor ASE apresentada por este material, bem como pela CNA que se apresentou superior aos demais sorventes estudados e equiparáveis ao AP. Os biocarvões PC e CE geralmente apresentaram maior afinidade de sorção quando comparado ao BC e FM. Isto poderia ser explicado pelo maior pH de PC e CE, bem como pelo baixo conteúdo de COD e maiores concentrações relativas de grupos funcionais fenólicos+carboxílicos.

TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO (%) DAS AMOSTRAS DE BIOCARVÃO.¹

	Alifático (0-48)	Carboidrato (50-100)	Aromático (100-140)	Fenólico (140-165)	Carboxílico (165-190)	Carbonil (190-220)
ppm.....					
AP	31,3	10,7	30,7	15,6	7,9	3,7
BC	23,9	9,1	45,3	15,5	3,2	3,0
CE	22,3	11,3	43,5	16,8	3,4	2,7
FM	34,4	19,2	25,0	11,6	7,6	2,1
PC	23,9	8,4	45,5	16,4	3,1	2,7

¹Dados obtidos a partir dos espectros de ¹³C CP-MAS do RMN no estado sólido.

Em alguns casos (como para FM e AP), os maiores valores foram obtidos para K_d(Pb), enquanto que os valores de K_d(Cd) para SB, PC e CE foram maiores ou similares aos valores de K_d(Pb). Estes resultados são consistentes com prévios trabalhos que reportam a forte afinidade entre Cd e biocarvões (INYANG et al., 2012 e KOŁODYŃSKA et al., 2012) e outros sorventes orgânicos (SHAHEEN et al., 2013), o que pode ser parcialmente explicado pela forte

afinidade do metal por grupos funcionais com S como os comumente apresentados por biocarvões (TAPIA et al., 2010).

TABELA 7 - PARÂMETROS DE SORÇÃO E PARÂMETROS DE MODELAGEM DERIVADOS DA EQUAÇÃO DE FREUNDLICH A PARTIR DAS ISOTERMAS COM SUBPRODUTOS E BIOCARVÕES COMO SORVATOS.

Metal		$K_{d,min}$ (L kg ⁻¹)	$K_{d,max}$ (L kg ⁻¹)	R_{min} (%)	R_{max} (%)	K_F	N	$K_{d,Freundlich}^1$	$K_{d,Linear}^2$
Biocarvões									
AP	Cd	20500	62100	99,9	>99,9	8500	0,79	31350	42970
	Cu	4850	16780	99,5	99,9	37115	1,16	13640	9315
	Pb	4500	25795	99,5	>99,9	878295	1,60	21100	18915
	Zn	6410	40230	99,6	99,9	10140	0,81	33025	54800
BC	Cd	480	11660	95,3	99,8	330	0,76	1465	1240
	Cu	470	5060	95,1	99,5	310	0,72	1765	1600
	Pb	530	6910	95,7	99,7	275	0,59	3400	5390
	Zn	490	2220	98,2	98,9	360	0,79	1330	960
CE	Cd	620	16760	96,3	99,9	310	0,62	3290	3850
	Cu	970	3380	96,8	99,3	1050	1,06	725	1840
	Pb	2250	16550	99,2	99,9	730	0,62	7745	10420
	Zn	635	8200	96,3	99,7	350	0,67	2720	2490
FM	Cd	990	7595	97,6	99,7	360	0,51	7565	6560
	Cu	1300	2260	98,2	99,1	700	0,73	3750	2920
	Pb	2810	14115	99,1	99,9	540	0,49	12850	15450
	Zn	1000	4450	97,6	99,5	350	0,67	2720	3730
PC	Cd	1040	16330	97,8	99,9	310	0,46	8890	9830
	Cu	4020	8210	99,2	99,7	8410	1,20	2430	8180
	Pb	4555	12745	99,4	99,8	12210	1,06	8770	8870
	Zn	1200	15300	98,0	99,9	370	0,48	9370	5870
Subprodutos									
FC	Cd	9695	27470	99,8	>99,9	730	0,40	192795	269850
	Cu	2040	648730	99,6	>99,9	600	0,30	532330	459775
	Pb	8635	>10 ⁶	99,7	>99,9	925	0,30	885000	1E+06
	Zn	8290	57580	99,7	>99,9	435	0,60	168295	206860
CCA	Cd	630	6255	97,7	99,9	280	0,51	23705	4880
	Cu	595	17815	96,0	99,9	250	0,46	24625	11770
	Pb	755	7570	96,8	>99,9	275	0,44	50495	18690
	Zn	640	9710	96,3	99,8	270	0,50	24625	18095
AVF	Cd	570	8520	95,8	99,8	340	0,68	6480	5120
	Cu	525	5470	95,5	99,6	320	0,68	6100	6275
	Pb	1070	16195	97,4	99,8	465	0,63	14040	9635
	Zn	575	4235	95,9	99,6	320	0,64	8815	7420

¹ $K_{d,Freundlich}$ calculado com $C_{eq} = 0,002 \text{ mmol L}^{-1}$ para os biocarvões e $C_{eq} = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ para os subprodutos.

² $K_{d,Linear}$ calculado na região linear das isotermas com concentrações iniciais baixas ($C_i < 0,4 \text{ mM}$).

As concentrações do carbono orgânico dissolvido foram pouco alteradas após o experimento de sorção (dados não mostrados). Resultados semelhantes para a sorção de Cu em biocarvão (ativados e sem ativação) foram relatados por Trakal e colaboradores (TRAKAL et al., 2014).

4.2.2 Modelagem das isothermas de sorção de metais com equações de Freundlich

O modelo de Freundlich foi selecionado para modelizar os dados experimentais, como descritos previamente para a sorção de metais para outros sorventes (PELLERA et al., 2012 e SHAHEEN et al., 2013). O resultado da modelização é mostrado na TABELA 7 (parâmetros N e K_f) e FIGURAS 15 e 16 (curvas plotadas). Em geral, o modelo de Freundlich proveu uma descrição satisfatória da sorção de metais, com valores de coeficientes de correlação frequentemente acima de 0,9. Os valores de N obtidos a partir da modelização corroboram com as deduções feitas acima a partir do formato das isothermas: $N \approx 1$ e valores de K_f próximos para K_d para CE-Cu e PC-Pb, o que é consistente com isothermas lineares; $N > 1$ para PC-Cu, AP-Cu, e AP-Pb, em acordo com isoterma do tipo S; e $N < 1$ para as demais combinações material-metal.

O valor de K_f a partir da equação de Freundlich, não pode ser usado na comparação de diferentes materiais, porque eles são frequentemente relatados a concentrações de metais muito altas para serem representativas dos valores observados no ambiente, e ainda, os valores de K_f , são totalmente comparáveis quando os valores de N são similares (COLES e YONG, 2006), o que não ocorre neste estudo. Em razão disto, foi proposto o $K_{d, \text{Freundlich}}$, o qual foi calculado a partir das concentrações de $0,002 \text{ mmol L}^{-1}$ (biocarvões) e $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ (subprodutos), tidas como C_{eq} fixo e utilizou-se a equação de Freundlich para obter o C_{sorb} , com este dado foi calculada $K_{d, \text{Freundlich}}$. Estas concentrações ($0,002$ e $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$) foram escolhidas tendo em vista as baixas concentrações de metais como exigido pelos níveis de contaminantes máximos preconizados pela USEPA para água potável (Cu(II) - $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$, Cd(II) - $4 \times 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}$, Pb(II) - $7 \times 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}$, Zn(II) - $0,08 \text{ mmol L}^{-1}$) (U.S. Environmental Protection Agency, 1996). A faixa de $K_{d, \text{Freundlich}}$ foi de 10^{-2} a $10^{-4} (\text{L kg}^{-1})$. Os valores para o $K_{d, \text{linear}}$ e $K_{d, \text{Freundlich}}$ são também apresentados na TABELA 7. Uma boa correlação foi

observada entre os valores de $K_{d,linear}$ e $K_{d,Freundlich}$ para biocarvões ($R^2 = 0,90$) e subprodutos ($R^2 = 0,97$). Os parâmetros $K_{d,linear}$ e $K_{d,Freundlich}$ também se correlacionaram razoavelmente com o $K_{d,max}$ para os biocarvões ($R^2 = 0,83$ com $K_{d,Freundlich}$ e $R^2 = 0,79$ com $K_{d,linear}$), com boa correlação para os subprodutos ($R^2 = 0,98$ com $K_{d,Freundlich}$ e $R^2 = 0,99$ com $K_{d,linear}$). Isto indica que o $K_{d,Freundlich}$ (calculado para baixas concentrações de metais) e o $K_{d,linear}$ descrevem satisfatoriamente a capacidade de sorção de biocarvões e subprodutos industriais, permitindo a identificação dos materiais com a máxima capacidade de sorção a concentrações de metais de interesse ambiental. Dessa forma, dentre os biocarvões, AP e PC apresentaram o maior (ou segundo maior) $K_{d,linear}$ e $K_{d,Freundlich}$ para todos os metais examinados, já dentre os subprodutos, FC apresenta a maior capacidade de sorção para os metais avaliados.

4.2.3 Mecanismo de troca de cátions

As concentrações de metais leves, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ também foram medidos em água, após o equilíbrio atingido (dos experimentos com C_i de 0,1, 1 e 5 mmol L⁻¹). Como pode ser visto na TABELA 8, o aumento da concentração inicial do metal leva, geralmente, a uma diminuição no pH na fase de equilíbrio. Isto pode ser atribuído principalmente a liberação de H^+ dos sítios de sorção (TRAKAL et al., 2011), resultando em valores de K_d mais baixos devido à queda no pH da solução. Adicionalmente, houve um incremento na concentração de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ e K^+ na solução de equilíbrio, de acordo com maiores C_i para os experimentos. Este efeito ocorre devido ao deslocamento desses cátions da fase sólida por troca iônica com os metais empregados na sorção.

O biocarvão AP apresentou concentrações de K extremamente elevadas, e para muitos casos não houve elevação deste cátion em solução ou a concentração FOR inferior ao K solúvel em água presente no AP. Tendo como pressuposto a grande formação de precipitados na solução de equilíbrio (observável a olho nu), para os ensaios de sorção com AP, acredita-se que houve a precipitação ou co-precipitação de K, na forma de K_4CdCl_6 , por exemplo, como observado por Zhang et al. (2015).

TABELA 8 - LIBERAÇÃO DE CÁTIONS DE ACORDO COM A SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb, E Zn NA SUPERFÍCIE DE BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS, PARA C_i DE 0,1, 1, E 5 MMOL L⁻¹ (CONTINUA).^a

	Ci	Controle	Cd			Cu			Pb			Zn		
		0	0.1	1	5	0.1	1	5	0.1	1	5	0.1	1	5
CE	Csorb	-	2	24	116	2	23	117	2	24	119	2	23	116
	Ca+Mg	22	29	37	48	32	44	116	39	38	100	30	37	58
	K	32	46	48	58	47	53	68	50	50	63	47	49	61
	pH	7.2	6.8	6.6	6.4	6.8	6.6	5.5	6.2	5.6	5.4	6.3	6	6.1
FM	Csorb	-	2	24	117	2	23	120	2	24	125	2	24	119
	Ca+Mg	42	51	62	90	56	67	113	51	59	105	52	62	93
	K	118	137	140	148	141	143	164	139	135	157	133	136	144
	pH	7.3	7.3	6.9	5.8	6.9	6.3	5	6.9	7.3	5.1	6.1	5.9	5.7
PC	Csorb	-	2	24	118	2	24	122	2	24	122	2	24	120
	Ca+Mg	4	5	8	18	3	6	19	7	7	21	4	7	23
	K	252	307	310	344	290	322	405	298	323	386	306	305	363
	pH	8.9	7.8	7.6	6.9	7.8	7.5	6.1	8.1	7.6	6.1	7.6	7.1	6.8
BC	Csorb	-	2	24	118	2	24	114	2	24	115	2	23	114
	Ca+Mg	10	12	20	21	13	26	26	15	25	26	13	21	24
	K	17	25	24	30	26	30	33	29	28	32	25	27	30
	pH	6.0	5.9	5.7	5.5	6.4	5.4	4.5	6.6	5.0	4.4	6.2	5.8	5.3
AP	Csorb	-	2	25	123	2	24	123	2	25	124	2	25	122
	Ca+Mg	266	263	271	343	283	287	377	269	264	357	264	261	333
	K	1570	1683	1545	1523	-	1540	1500	1566	1552	1510	1640	1529	1489
	pH	9.2	8.6	8.5	7.5	8.2	8.2	7.5	8.3	8.3	7.7	8.2	8.2	7.5

^aC_{sorb}, Ca+Mg, e K em mmol kg⁻¹.

TABELA 8 - LIBERAÇÃO DE CÁTIONS DE ACORDO COM A SORÇÃO DE Cd, Cu, Pb, E Zn NA SUPERFÍCIE DE BIOCARVÕES E SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS, PARA C_i DE 0,1, 1, E 5 mmol L⁻¹ (CONCLUSÃO).^a

	Controle	Cd				Cu			Pb			Zn		
	C_i	0	0.1	1	5	0.1	1	5	0.1	1	5	0.1	1	5
FC	C _{sorb}	-	2	24	119	2	24	120	2	24	121	2	24	119
	Ca+Mg	8	9	26	113	26	32	116	17	24	106	11	26	111
	K	53	61	71	89	73	76	94	63	76	98	62	72	95
	pH	9.1	7.7	7.5	7.3	7.2	7.7	6.6	7.8	7.4	7.2	7.6	7.5	7.0
CCA	C _{sorb}	-	2	25	120	3	25	119	2	25	122	3	25	119
	Ca+Mg	6	7	8	13	8	10	15	8	7	19	8	8	12
	K	43	50	50	52	48	55	55	45	48	55	47	49	53
	pH	9.3	9.7	8.7	6.6	9.3	7.5	5.0	9.2	8.2	5.0	9.3	7.2	5.9
AVF	C _{sorb}	-	2	25	120	2	24	119	3	25	121	2	24	119
	Ca+Mg	3	2	8	17	10	9	17	2	8	13	2	7	17
	K	1	1	1	2	2	1	2	1	2	1	1	1	2
	pH	7.8	7.1	6.1	6.8	4.1	4.9	5.0	6.6	5.8	4.9	7.3	6.3	5.9

^aC_{sorb}, Ca+Mg, e K em mmol kg⁻¹.

O aumento da concentração inicial do metal nos experimentos em batelada teve efeito na quantificação do K_d , com decréscimos de uma ordem, ou mais, de grandeza dos valores de K_d na concentração mais elevada. Uma explicação seria a de que a superfície dos biocarvões e subprodutos atinjam a saturação, à medida que a concentração de metais aumenta, enquanto que em baixas concentrações, a sorção ocorre em sítios de superfície de alta energia e por elevada seletividade (MOHAN et al., 2007; SASTRE et al., 2007).

Quando a taxa entre a quantidade de metal sorvido dividido pelo incremento líquido da concentração de Ca+Mg e K liberado na solução ($R_{b/r} = M^+/(Ca+(K/2)+Mg+H)$, onde M^+ corresponde ao metal sorvido) tende a ser 1, Tem-se uma troca iônica pura (FIOL et al., 2006; MOHAN et al., 2007). Para os biocarvões, com exceção do AP, a troca iônica pura se deu principalmente quando se utilizou uma C_i de 1 mmol L^{-1} . Entretanto, para FC esse mecanismo foi predominante independente da C_i , enquanto que CCA e AVF apresentaram em geral valores superiores a 1, o que significa que outro mecanismo possa estar envolvido no processo de sorção. Nesse sentido, estudos prévios atribuíram a retenção de zinco por AVF a presença de argilas, carbono orgânico total e ao conteúdo de ferro, que produz um pH básico, induzindo a precipitação do Zn (LEE et al., 2004b). Por outro lado, a adsorção por quimiossorção do metal na superfície da CCA parece ser o mais importante mecanismo na remoção de metais da solução aquosa por essa cinza (SRIVASTAVA et al., 2008).

4.2.4 Estimativa da reversibilidade da sorção

O coeficiente de distribuição sólido-líquido para a dessorção ($K_{d,des}$) e o percentual de dessorção resultante (R_{des} , %) foram calculado para os metais Cd, Cu, a partir dos testes de dessorção implementados com os resíduos sólidos oriundos dos experimentos em batelada de sorção realizados com os subprodutos e biocarvões. Os valores destes parâmetros estão resumidos na TABELA 9.

Os valores de $K_{d,des}$ foram sistematicamente maiores que os valores de K_d correspondentes, excedendo 10^6 L kg^{-1} em muitos casos, confirmando que o processo de dessorção foi essencialmente irreversível. O $K_{d,des,max}$ e o percentual de dessorção mínima ($R_{des,min}$, %), geralmente, corresponderam ao resíduo gerado

do material a partir dos testes de sorção realizados com baixas concentrações iniciais de metais, com a maioria dos valores abaixo de 2 %, enquanto que o percentual de dessorção chega até 60 % ($R_{des,max}, \%$) para resíduos de sorção oriundos de testes com as maiores C_i .

TABELA 9 - PARÂMETROS DE DESSORÇÃO PARA METAIS NOS MATERIAIS TESTADOS ($K_{d,des}, L\ kg^{-1}$, $R_{des}, \%$).¹

Metal		CE	FM	PC	BC	AP	FC	CCA	AVF
Cd	$K_{d,des,min}$	1×10^5	$>10^6$	$>10^6$	4×10^5	$>10^6$	$>10^6$	4×10^5	3×10^5
	$K_{d,des,max}$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
	$R_{des,min}$	1,1	0,1	0,4	0,6	0,2	0,1	0,6	1,1
	$R_{des,max}$	10,1	0,7	1,2	3,0	0,9	0,7	3,0	3,6
Cu	$K_{d,des,min}$	2×10^5	$>10^6$	3×10^5	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	4×10^5
	$K_{d,des,max}$	8×10^5	$>10^6$	7×10^5	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$
	$R_{des,min}$	1,5	1,9	0,8	1,6	0,7	0,2	0,2	1,3
	$R_{des,max}$	5,5	5,3	2,9	6,1	1,1	2,2	1,3	3,4
Pb	$K_{d,des,min}$	2×10^5	4×10^5	8×10^5	4×10^5	2×10^5	$>10^6$	4×10^5	4×10^5
	$K_{d,des,max}$	4×10^5	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	4×10^5	$>10^6$	$>10^6$	9×10^5
	$R_{des,min}$	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
	$R_{des,max}$	7,5	7,9	10,7	10,4	14,2	60,8	8,6	6,2
Zn	$K_{d,des,min}$	8×10^4	$>10^6$	6×10^5	5×10^5	5×10^5	$>10^6$	5×10^5	1×10^5
	$K_{d,des,max}$	4×10^5	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	6×10^5
	$R_{des,min}$	0,8	0,9	0,3	4,7	0,1	0,2	0,3	1,9
	$R_{des,max}$	5,3	2,6	2,8	19,3	3,7	1,0	2,6	7,7

¹des - dessorção; max - máximo; min - mínimo.

Foi difícil prever os dados de dessorção a partir dos parâmetros de sorção. Entretanto, para as isotermas de Cd e Zn, com valores de N claramente menor que 1, indicando heterogeneidade de sítios, uma relação inversa foi observada entre o rendimento percentual da dessorção e os valores de K_d (FIGURA 17). Uma explicação seria que em baixas concentrações iniciais de metais a sorção ocorreu em sítios específicos, com baixa reversibilidade, enquanto que com maiores concentrações iniciais de metais, o metal foi principalmente sorvendo em sítios com baixa afinidade, com alta reversibilidade.

Por outro lado, os metais Pb e Cu, com valores de N próximo de 1, o percentual de dessorção se mostrou independente dos valores de K_d .

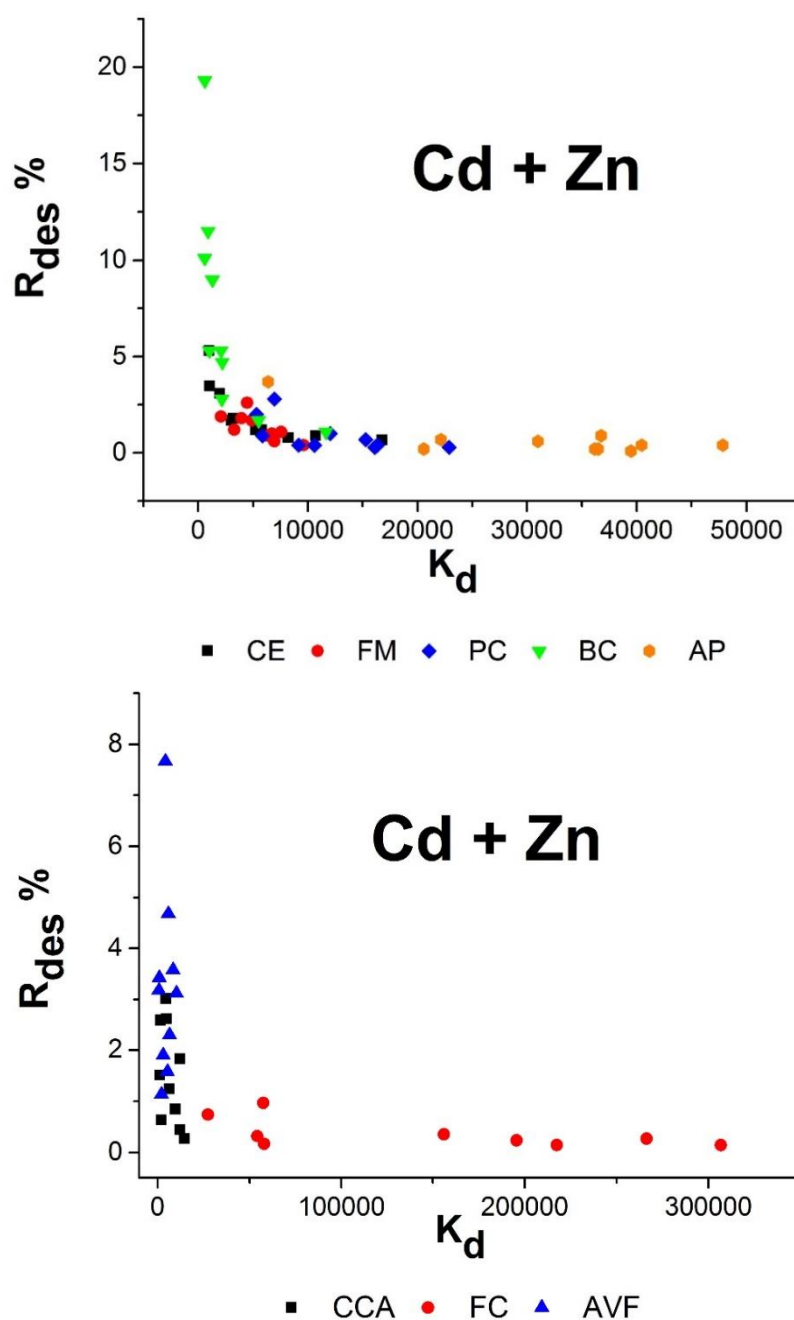


FIGURA 17 - RELAÇÃO ENTRE O PERCENTUAL DE DESSORÇÃO DE Cd E Zn E RESPECTIVOS VALORES DE K_d .

Os dados confirmam que a sorção de metais por biocarvões e subprodutos foi largamente irreversível e controlada por mecanismos de sorção de esfera interna, especialmente com baixas concentrações adicionadas (iniciais) de metal. Portanto, a sorção de metais pelos materiais aqui examinados foi

caracterizada não somente por um K_d relativamente alto, mas também pela baixa reversibilidade da sorção.

O lixiviamento de metais observado está de acordo com valores reportados para materiais carbonos. A dessorção de Cu de amostras de biocarvão foi mínima utilizando-se como extrator NaNO_3 (TRAKAL et al., 2014). A lixiviação de metais com água foi baixa utilizando-se como sorvente um carvão mineral (oxihumolita), sendo que apenas 0,2 % do total de metal (sorvido) lixiviou a partir do sorvente carregado com Pb, 1,7 % lixiviou do material impregnado de Cu, e 4% a partir dos resíduos de sorção de Cd e Zn (JANOS et al., 2007). Para cinzas de casca de arroz a dessorção de Cd e Zn, utilizando água como solvente, esteve abaixo de 5 % (SRIVASTAVA et al., 2008).

4.3 ADIÇÃO DE MATERIAS A SOLOS POLUÍDOS POR ESPÉCIES METÁLICAS: EFEITO INICIAL E APÓS ENVELHECIMENTO DO SOLO

4.3.1 Propriedades dos solos, materiais e solos sob a incorporação de materiais

Nesta seção serão discutidos os efeitos da adição de amenizantes aos solos poluídos, evidenciando primeiramente as condições iniciais dos solos, a seguir trata-se o efeito do amenizante imediatamente após a incorporação ao solo, e sua influência nos parâmetros de pH, CNA e conteúdo de COD. Simultaneamente é avaliado o efeito do envelhecimento do solo, pela comparação com seu estado inicial. Logo após são avaliadas as alterações na capacidade de sorção de metais pelos amenizantes, pela ação do tempo, baseado em seus valores de K_d . Por fim é discutida a lixiviação de metais a partir dos solos poluídos, com base no tipo de material e a seguir com base nas características dos solos avaliados.

4.3.1.1 Condições iniciais dos solos

De acordo com os valores orientadores para elementos potencialmente tóxicos preconizados pelo CONAMA 420 (2009), os teores totais de alguns metais e metaloides quantificados nos solos NP (Pb, Zn e Cu), CR (Pb, Zn, Cu e As) e

NPQ (Pb) (TABELA 10) estão acima dos valores de investigação para áreas industriais. Sendo que, valores de investigação (VI) são dados para solos ou águas subterrâneas e consistem de um parâmetro de concentração de determinada substância acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (CONAMA 420, 2009). Dessa forma, a alta concentração de espécies metálicas na área de estudo e possíveis riscos de lixiviação, justificam estudos de remediação de solos, como a técnica de remediação *in situ* com materiais sorventes alternativos, proposta neste trabalho. Adicionalmente, um experimento de envelhecimento do solo foi proposto e teve como objetivo monitorar os efeitos do envelhecimento do material, bem como os efeitos das mudanças de regime de umidade na biodisponibilidade de metais pelos solos poluídos.

TABELA 10 - CONTEÚDO TOTAL DE ELEMENTOS MAJORITÁRIOS E TRAÇOS EM SOLOS DE MINA CONTAMINADOS (mg kg⁻¹).

Elemento	CR	NP	NPQ	CONAMA*
Si	186605 ± 5860	223610 ± 7170	224635 ± 6400	-
Al	44975 ± 620	71405 ± 5090	41280 ± 2485	-
Ca	132115 ± 3570	23430 ± 1370	2380 ± 70	-
Mg	20135 ± 710	19210 ± 740	1860 ± 50	-
Na	<lq	<lq	<lq	-
Co	85 ± 5	35 ± 2	<lq	-
Fe	120575 ± 8025	44025 ± 1535	16625 ± 3200	-
Mn	6945 ± 280	2580 ± 270	1860 ± 255	-
K	14175 ± 490	13345 ± 1400	20315 ± 800	-
Pb	21740 ± 1995	54320 ± 635	2995 ± 19	900
Zn	52290 ± 3810	3995 ± 195	100 ± 5	2000
Cd	55 ± 10	110 ± 5	5 ± 0,1	20
Ni	<lq	<lq	<lq	130
Cu	830 ± 40	3770 ± 110	150 ± 10	600
As	1890 ± 85	<lq	<lq	150
Cr	85 ± 5	60 ± 2	<lq	400

*RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 - Valores de Intervenção para áreas industriais. <lq - menor que o limite de quantificação.

Os dados da caracterização do solo estão dispostos na TABELA 11.

No solo NPQ foram observados os menores valores de pH, CTC, matéria orgânica e carbonato de cálcio. De acordo com a classe de solo, NPQ e CR se apresentam como textura areno-franco e o solo NP como franco. O pH mais alto foi encontrado para o solo CR, provavelmente devido ao seu alto conteúdo em carbonato de cálcio.

TABELA 11 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS.

Propriedades do Solo	CR	NP	NPQ
Argila (%)	6,6	24,2	7,8
Areia (%)	77,4	36,8	82,4
pH (1:2.5 m/v)	8,0	7,2	5,8
Matéria Orgânica (Walkey-Black)	3,1	5,6	2,5
Carbonato de cálcio (%)	12	4	<3
CTC (meq/100g)	12,2	32,5	6,5
Ácidos húmicos (AH) (%)	1,3	<0,5	0,7
Ácidos Fúlvicos (AF) (%)	2,6	<0,5	1,6
K trocável (meq/100g)	0,25	0,54	0,12
Mg trocável (meq/100g)	0,78	1,84	0,65
Ca trocável (meq/100g)	10,68	24,95	1,30
Na trocável (meq/100g)	<0,07	<0,07	<0,07
Classe de solo	Areno-franco	Franco	Areno-franco

4.3.1.2 Efeito do envelhecimento em propriedades gerais (pH, CNA e COD)

Na TABELA 12, estão descritos alguns dos parâmetros chaves no processo de remediação de solo por adição de amenizantes, os quais são: pH, CNA e COD, monitorados durante o experimento de “aging”.

De acordo com a CNA dos materiais controle (sem a presença de solo), AP char apresenta as melhores perspectivas para retenção de espécies metálicas na remediação de solos, com valores de CNA chegando a 1700meq kg⁻¹ (após nove ciclos SM - Tf). Da mesma forma, os materiais controle FC e FM char apresentaram CNA incrementada ao longo do experimento de “aging”.

No início do experimento (Ti), as misturas solo+material apresentaram CNA com valores próximos ao do solo controle ou abaixo. Entretanto, os ciclos SM influenciaram a ação dos materiais na elevação da CNA dos solos. Em Tf,

todos os materiais foram efetivos na elevação da CNA do solo NPQ, provavelmente devido à menor CNA desse solo em relação aos demais. Para o solo CR, os materiais AVF, FC e PC char puderam incrementar a CNA desse solo em Tf, período no qual os valores de CNA do solo controle reduziram de 1600 meq kg⁻¹ (Ti) para 235 meq kg⁻¹ (Tf). Levando-se em consideração esses efeitos, percebe-se que a incorporação de amenizantes pode proporcionar a manutenção da capacidade tamponadora destes solos, ao longo do tempo, podendo prevenir perdas de metais devido à lixiviação.

TABELA 12 - pH, CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO A PARTIR DO TEMPO INICIAL (Ti) E 9 CICLOS SECO - MOLHADO (Tf).

Amostra	pH		CNA (meq kg ⁻¹)		COD (mg Kg ⁻¹)	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
AP char ¹	7,8	8,8	770	1700	1470	575
AVF	7,8	7,8	150	90	20	55
FC	7,6	7,4	535	700	20	20
FM char	6,5	7,4	320	600	1820	510
PC char	7,8	7,5	180	85	310	90
CR	8,0	7,6	1600	235	19	10
CR + AP	7,7	8,1	360	175	95	100
CR + AVF	7,9	8,1	460	650	10	10
CR + FC	8,0	8,1	600	340	10	10
CR + FM	7,9	7,9	685	200	190	105
CR + PC	7,7	7,7	305	400	20	15
NP	6,6	7,4	400	330	10	20
NP + AP	7,2	7,0	480	80	110	75
NP + AVF	7,0	7,2	60	325	10	15
NP + FC	7,0	7,5	180	260	10	13
NP + FM	6,8	7,3	180	325	195	75
NP + PC	7,1	7,2	145	225	25	20
NPQ	6,6	6,6	225	70	10	17
NPQ + AP	7,0	8,0	160	180	125	125
NPQ + AVF	6,7	6,6	80	75	10	20
NPQ + FC	6,8	6,8	100	300	15	15
NPQ + FM	6,5	7,0	76	94	175	80
NPQ + PC	7,0	7,0	100	85	40	30

¹Char - refere-se aos biocarvões, abreviatura de "biochar". AP char- aguapé; AVF - areia verde de fundição; FC - finos de carvão; FM char- farelo de mamona; PC char- pericarpo de coco verde. CR -Cambissolo + rejeitos; NP - Neossolo lítólico + particulados; NPQ - Neossolo Quartzarênico + particulados; CNA - capacidade de neutralização ácida; COD - carbono orgânico dissolvido.

Nas misturas solo+material, não são observadas grandes mudanças no pH. Isto se deve ao fato de que, em muitos casos, o pH dos materiais é inferior ao do solo controle (sem a presença de material), como no caso do solo CR (pH 7,6 - 8,0). Porém, destacam-se acréscimos no pH da mistura NPQ+AP char no tempo inicial (Ti), e ao final, com nove ciclos SM (Tf). Este efeito já era esperado devido ao elevado pH e à alta capacidade tamponante do AP char, que combinados às características de pH levemente ácido do solo NPQ, podem ter favorecido a elevação do pH da mistura NPQ+AP. Adicionalmente, foi observada uma ligeira elevação nos valores de pH para as misturas NPQ+FM (Tf), NPQ+PC (Ti e Tf) e NPQ+FC (Tf). Temos ainda que o envelhecimento desses solos controle, provocou elevação no valor de pH para NPQ, com ligeira queda para IS e sem alterações para NP.

Durante o experimento de adição de amenizantes ao solo, o teor de COD lixiviado dos materiais é superior ao observado para os solos controle (10 - 20 mg L⁻¹), e em casos extremos, como para biocarvões AP e FM, o valor ultrapassou 1400 mg L⁻¹. Como resultado, a aplicação dos biocarvões FM, AP e também PC (caso intermediário) aos solos resultou em alta concentração inicial de COD, porém com redução ao longo do tempo (com exceção de CR+AP e NPQ+AP), refletindo a mesma tendência do COD nos biocarvões controle, com reduções de até 70 %. Em contraste, o lixiviamento de COD, nos solos controle, foi praticamente estável ao longo do experimento. Quedas na concentração de COD são propícias para remediação de solos, associadas às elevações nos valores de pH e CNA, podem beneficiar a remoção de espécies metálicas.

4.3.1.3 Alterações na capacidade de sorção dos amenizantes durante o experimento de envelhecimento do solo

O K_d dos amenizantes é diretamente afetado por flutuações no pH e conteúdo de COD ocorridas durante o experimento de envelhecimento do solo. Dessa forma, o K_d pode aumentar com o tempo, se aumentar o pH e/ou diminuir o COD. No entanto, se com o tempo ocorre a queda no pH e/ou aumento do conteúdo de COD, o K_d diminui.

Na tabela 13 estão dispostos os valores do K_d para os materiais avaliados no experimento de envelhecimento. Os valores de K_d são altos para a maioria dos

amenizantes. Sendo que, para K_d com valores na faixa de $>10^4$ e $>10^5$, as variações são consideradas desprezíveis, pois são ocasionadas por dificuldades analíticas devido à concentração muito baixa do metal em solução, apresentando variabilidade na medida da C_{eq} .

O material FC apresenta os valores de K_d mais altos, os quais são relativamente constantes com o tempo. Diante disto, pressupõe-se que a adição desse material ao solo levará ao aumento na capacidade de sorção das misturas (solo+material). Temos ainda que os materiais PC e AP apresentam os seguintes valores de K_d mais elevados.

O K_d (Cu) dos materiais FM e AP e K_d (Pb) para AP, aumentaram com o tempo, sendo coerente com a diminuição na concentração de COD lixiviado. Entretanto, para o material AVF o K_d (Cd, Cu, Pb, Zn) apresenta uma ligeira queda com o tempo, o que pode ser relacionado a um leve acréscimo na concentração de COD de seus lixiviados.

TABELA 13 - K_d DOS AMENIZANTES DURANTE O EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO DO SOLO

	Cd	Cu	Pb	Zn
FC-T Inicial	$3,5 \times 10^6$	$3,3 \times 10^4$	$3,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
FC-T Final	$4,6 \times 10^5$	$8,0 \times 10^4$	$3,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$
FM-T Inicial	$9,6 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	$6,3 \times 10^3$
FM-T Final	$4,9 \times 10^3$	$2,4 \times 10^4$	$1,7 \times 10^3$	$5,5 \times 10^3$
PC-T Inicial	$2,3 \times 10^4$	$4,0 \times 10^3$	$9,4 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4$
PC-T Final	$1,3 \times 10^5$	$2,5 \times 10^4$	$1,4 \times 10^3$	$7,5 \times 10^4$
AVF-T Inicial	$1,0 \times 10^4$	$4,9 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	$5,9 \times 10^3$
AVF-T Final	$3,2 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$
AP-T Inicial	$2,1 \times 10^4$	$4,9 \times 10^3$	$5,1 \times 10^3$	$2,2 \times 10^4$
AP-T Final	$9,1 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	$9,9 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$

4.3.2 Efeito da adição de materiais e do processo de envelhecimento sobre a concentração de metais extraíveis em água dos solos poluídos

4.3.2.1 Concentração de metais extraíveis em água nos solos controle e alterações provocadas pelo processo de envelhecimento

Nas FIGURAS 17 a 19, estão dispostos os resultados de lixiviação de Cu, Pb e Zn, a partir de solos poluídos, avaliados no início do experimento e com 9 ciclos de secagem e reumidecimento.

A concentração de espécies metálicas nos lixiviados dos solos controle apresentou-se como uma fração mínima de sua concentração total (TABELA 12), sendo que a lixiviação de Cd apresentou concentração muito baixa, inviabilizando estudos envolvendo este metal. A forte interação dos metais com a matriz sólida, se deve, possivelmente, a presença de rochas calcárias associadas ao material de origem nos solos CR e NP, característica essa também responsável pelos altos valores de pH (BARROS, 2008). Já o solo NPQ, com menor conteúdo total de metais traço, pode ter sofrido intensa lixiviação durante o período de funcionamento e desativação da mineração, devido ao baixo teor de argilas, de CTC e capacidade tampão (BARROS, 2008). Entretanto, a exploração dos efeitos positivos da adição de materiais aos solos da área de estudo visa prevenir a mobilização e lixiviação de elementos traço, devido a alterações no pH, como por exemplo, em episódios de acidificação.

A concentração de metais nos lixiviados dos solos controle (sem a presença de amenizantes), geralmente, aumentou com o tempo através dos ciclos SM que se sucederam. Isto está de acordo com Houben et al. (2013b), onde, em experimentos de “*aging*”, foi observado um ligeiro aumento na lixiviação de Cu e Zn em solos contaminados por deposição atmosférica oriunda da metalurgia de Zn e Pb. Uma explicação para este efeito seria de que, durante o intemperismo, a liberação de metais a partir de particulados oriundos da indústria metalúrgica é controlada pela taxa de dissolução e solubilidade das fases as quais o metal está associado (LANTEIGNE et al., 2014). Dessa forma, os óxidos metálicos, que formam a escória e o material particulado depositados no solo do presente estudo, podem se solubilizar lentamente com o tempo, especialmente no caso de Cu e Pb, aumentando o risco ambiental.

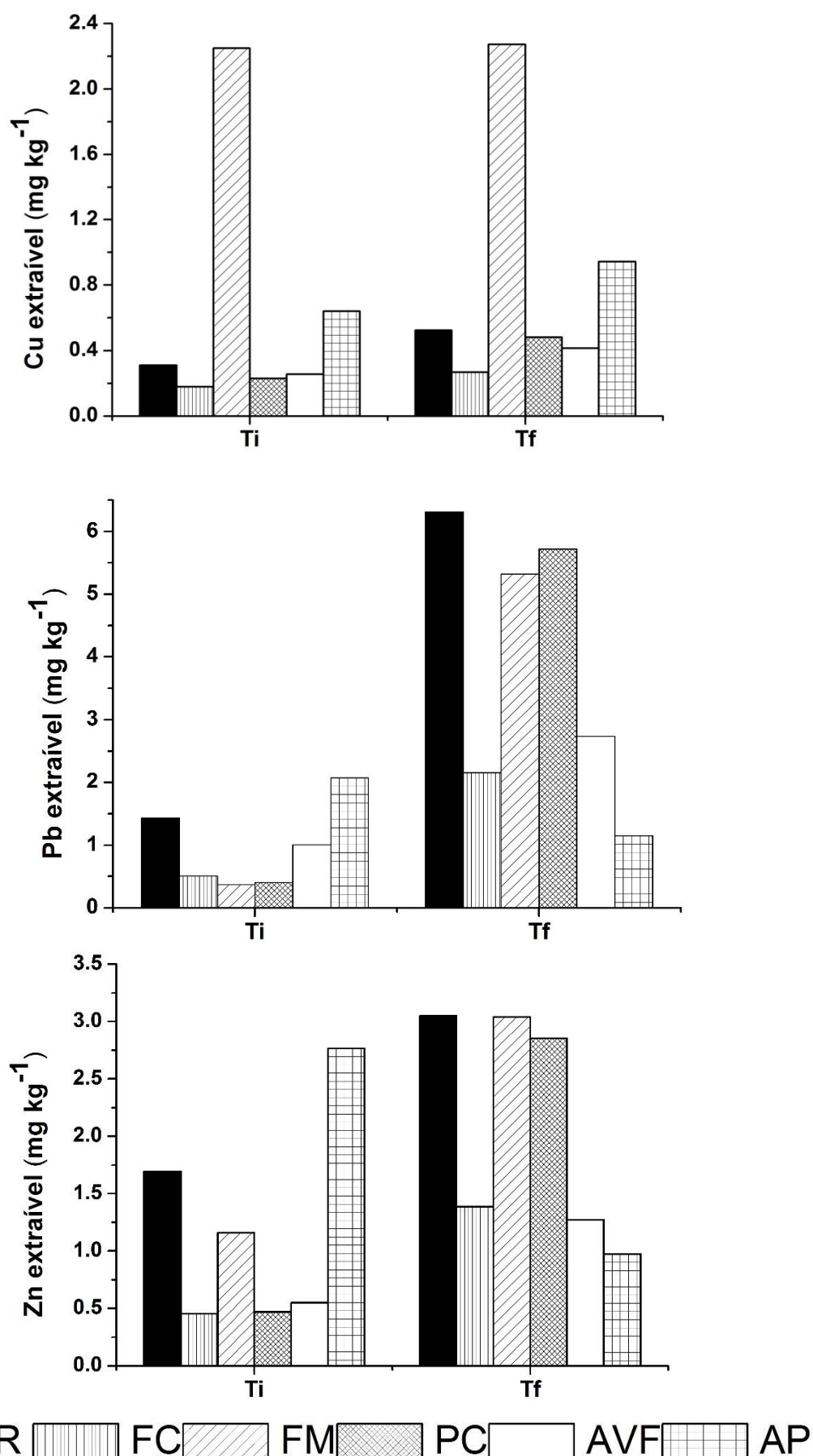


FIGURA 18 - LIXIVAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO CR E DAS MISTRURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.

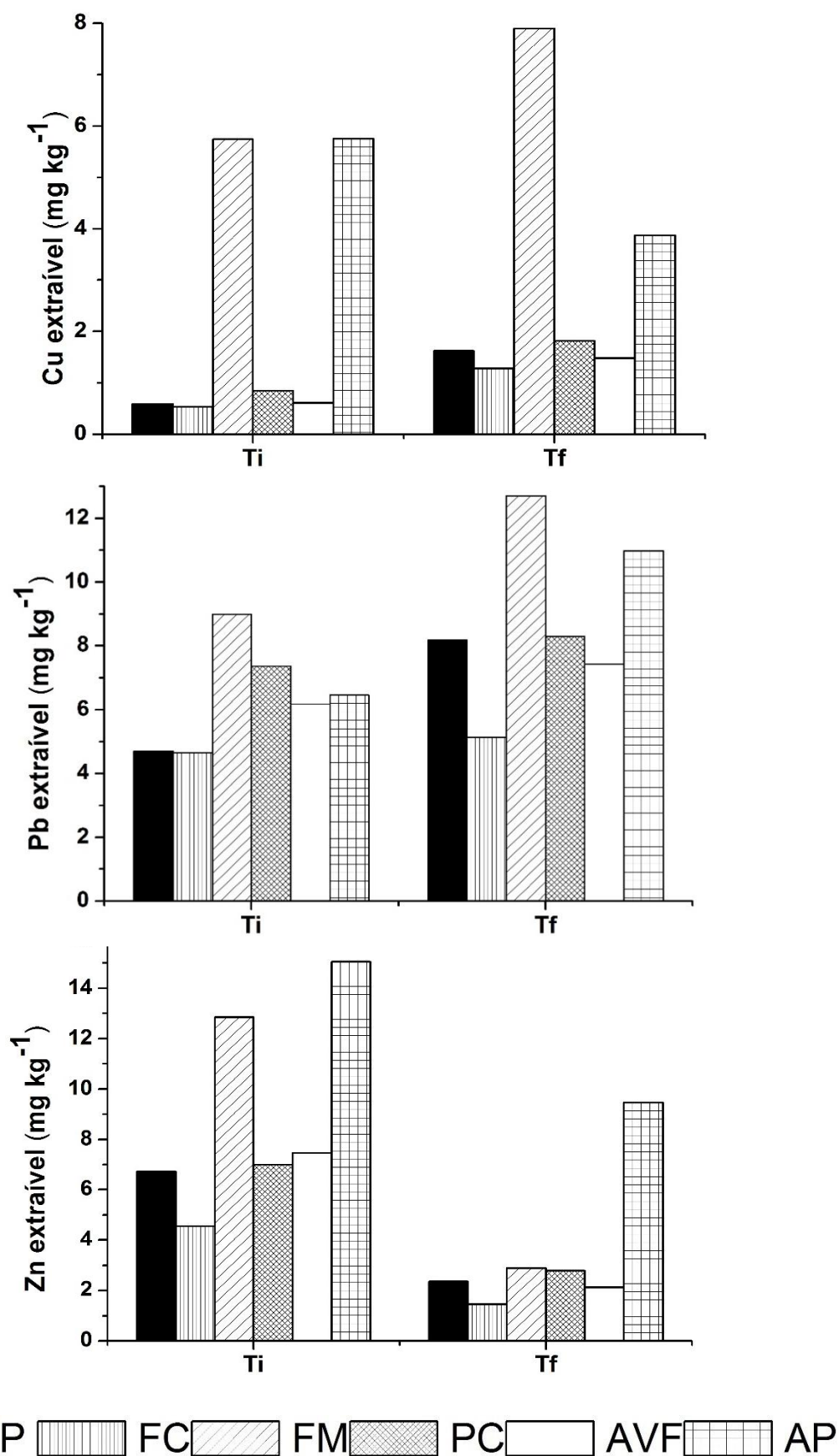


FIGURA 19 - LIXIVIAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO NP E DAS MISTURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.

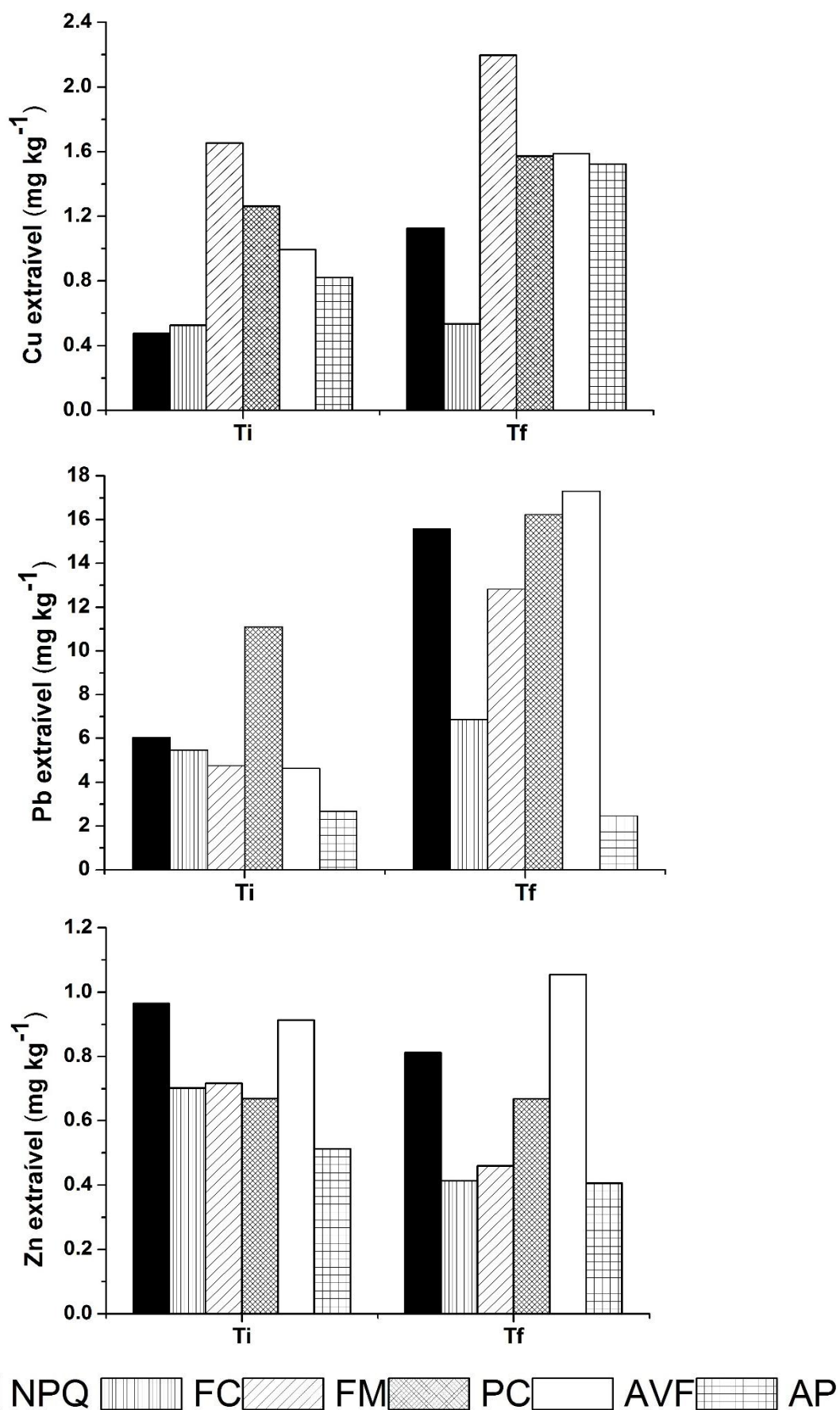


FIGURA 20 - LIXIVIAÇÃO DE METAIS TRAÇO A PARTIR DO SOLO NPQ E DAS MISTURAS SOLO + MATERIAL. Ti - INÍCIO; Tf - FINAL - 9 CICLOS SM.

4.3.2.2 Influência dos amenizantes e do processo de envelhecimento na concentração de metais extraíveis em água

No tempo inicial (T_i) foi observado que o material FC apresentou redução da lixiviação de Zn (NP, NPQ, CR), Pb (CR, NPQ) e Cu (CR, NP). Este efeito pode ser parcialmente explicado pelos altos valores de K_d desse material, sendo superior aos demais amenizantes (ver seção 4.2.1), bem como pelo pH básico e pelos seus baixos teores de COD.

No tempo final (T_f), o efeito da incorporação de FC aos solos foi ainda mais pronunciado, com este material alcançando eficiência na sorção de metais independentemente do tipo de metal ou solo estudado. A retenção de metais por FC variou dentro de uma faixa de 13 a 60 % em T_f , considerando-se tanto o aporte de metais via solo (fator 0,9), como pelo próprio amenizante (fator 0,1 equivalente a 10% da mistura). As mudanças entre T_i e T_f podem ter sido causadas pela aceleração da atenuação natural do solo no processo de secagem, durante o qual os metais são capazes de serem sorvidos por mecanismos de esfera-interna, ao invés de mecanismos de esfera-externa, por causa da perda de moléculas de água, levando a sorção a ser menos reversível (GERSON et al., 2008).

Em contraste com estudos prévios (HOUBEN et al. 2013a, 2013b), alguns biocarvões aumentaram a lixiviação dos elementos traços no solo. Isto sugere, que o efeito do biocarvão como sorvente de metais pode estar na dependência dos fatores de produção (K_d , CNA, pH, conteúdo de COD) e ainda variar conforme o tipo de solo e espécies metálicas estudados.

No tempo inicial, a incorporação dos biocarvões AP e FM aos solos CR, NP e NPQ leva a remobilização de Cu. Por outro lado, a elevação da lixiviação do metal Pb e Zn foi menos frequente, sendo observado no solo NP, com a adição de FM e AP, e para o solo CR, com remobilização apenas de Pb a partir da mistura CR+AP. Como intermediário, o PC char provoca a lixiviação de Cu e Pb quando adicionado aos solos NP e NPQ. Este efeito pode ser associado à alta concentração de COD nos lixiviados dos biocarvões FM ($\sim 1800 \text{ mg kg}^{-1}$), AP ($\sim 1400 \text{ mg kg}^{-1}$) e PC ($\sim 300 \text{ mg kg}^{-1}$) (TABELA 12), e consequente aumento do conteúdo de COD nos lixiviados das misturas

solo+amenizantes, envolvendo estes biocarvões. O COD destes biocarvões pode ter origem nas baixas temperaturas utilizadas para pirólise (350 °C), comparativamente a biocarvões obtidos em temperaturas mais elevadas (por exemplo 650 °C), que apresentam conteúdo mínimo de COD (UCHIMIYA et al. 2012). O COD é formado principalmente por ácidos fúlvicos, sendo mais solúveis que os ácidos húmicos, que ao formarem complexos solúveis com elementos traços, ocasionam a mobilização e transporte desses metais (SCHWAB et al. 2007). Dessa forma, o COD aportado ao solo via biocarvões, possivelmente causou o aumento da lixiviação de metais neste trabalho. Nesse sentido, Wagner (2014) observou aumento da lixiviação de Cu e Pb ao incorporar 5% de biocarvão a solos metal-contaminados, e observou que a concentração desses metais na solução do solo se correlacionou com a concentração de COD, não havendo correlações com o pH. Da mesma forma Beesley et al. (2010) relaciona a mobilização de Cu, em solos sob aplicação de biocarvão, à elevação do nível de COD. Além disso, a lixiviação de Cu neste estudo, geralmente aumentou após a incorporação de biocarvões, independente do solo avaliado, o que é consistente com Kloss et al. (2014) e Park et al. (2011).

Com respeito ao efeito do envelhecimento, a remobilização foi menor em Tf, do que em Ti, já que parte do COD é lixiviado após a aplicação dos ciclos de secagem e reumedecimento. O que foi observado para o metal Cu, com a incorporação de FM e AP aos solos CR, NP, NPQ, e de PC aos solos NP, NPQ, assim como para os metais Pb e Zn, com a adição de FM ao solo NP. Apesar da redução da concentração de COD nos lixiviados de NP+FM e NP+AP após o envelhecimento das amostras, o padrão de lixiviamento das misturas em Ti, se mantém em Tf, com remobilização de metais, o que é consistente com a ausência de alterações no pH e CNA dessas misturas. Porém, o *aging* provocou alterações no padrão de lixiviamento para alguns casos, sendo que a adição de PC aos solos NP e NPQ, que promovia remobilização de Pb em Ti, não difere do solo controle em Tf. Da mesma forma, na mistura CR+AP a remobilização de Zn e Pb em Ti, deu lugar a sorção desses metais em Tf. Comparativamente ao solo controle, houve reduções de 3 e 5 vezes na lixiviação de Zn e Pb do solo CR, respectivamente, chegando a mais de 80 % de remoção, dependendo do caso. Este efeito foi

independente da redução do conteúdo de COD, porém pode ser relacionado ao aumento do K_d (Pb, Zn) do AP com o envelhecimento, e ao leve aumento de pH (0,5 unidades) proporcionado pela adição de AP ao solo CR. Além disso, pequenos acréscimos no pH desse solo em Tf, estiveram atrelados a retenção de Pb e Zn pelos materiais WGS e FC. Nesse sentido, Kloss et al (2014) observou que ligeiros acréscimos no pH de solos calcários (Chernossolo), caso do solo CR, incorreram na sorção/precipitação de metais.

Outro importante fator a considerar é o aporte de elementos traços ao solo tendo como fonte o próprio material no aumento da extração de metais solúveis em água. No caso do FM char, o Cu oriundo da constituição do próprio material pode ter corroborado com o aumento na lixiviação desse metal nos solos (e.g. solo CR +/- 435 % - Tf), sendo que FM apresentou 3,2 mg kg⁻¹ de Cu em Ti, com diminuição para 2,4 mg kg⁻¹ de Cu em Tf (TABELA 14), efeito coerente com o decréscimo da remobilização de Cu por FM após o envelhecimento.

No tempo inicial, a maioria dos materiais foi eficiente na retenção de Pb e Zn a partir do solo NPQ, com exceção de PC-Pb. O biocarvão AP se destacou com retenção de em torno 50 % de Pb e Zn, sendo este efeito devido ao ligeiro aumento do pH do solo NPQ (0,4 unidades), bem como aos seus altos valores de K_d e aos valores elevados de P, K, Ca, Mg disponíveis (ver TABELA 5), que podem favorecer a retenção de metais por mecanismos de troca de cátions e co-precipitação (Zhang et al., 2015).

Sob o efeito do envelhecimento, o padrão de lixiviamento de metais Pb e Zn permanece. Entretanto, ocorreu um aumento da retenção de Pb pelo AP char, com a sorção passando a cerca de 85 % do metal. Este efeito se justifica pela elevação do pH, de 1,4 unidades, e da CNA na mistura NPQ+AP, em relação ao controle, e ainda, devido aos acréscimos no K_d (Pb) de AP, com *aging*. Por outro lado, com o envelhecimento do solo NPQ, o material AVF causou remobilização de Pb e Zn. Parte deste efeito é relatado ao ligeiro aumento no COD lixiviado da mistura NPQ+AVF, ocorrido de Ti para Tf, somando-se o aporte de Pb e Zn da composição do próprio material aos solos, resultando num menor K_d (Pb, Zn) dentre os materiais, especialmente relevante no caso do Zn, já que o solo NPQ apresenta baixo conteúdo deste metal extraível em água.

TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM LIXIVIADOS DOS MATERIAIS (CONTROLE), A PARTIR DO TEMPO INICIAL (Ti) E APÓS 9 CICLOS SECO – MOLHADO (Tf).

Material	Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
AP char	365	190	230	60	875	225
AVF	365	370	700	350	2075	1775
FC	30	70	55	145	100	340
FM char	200	2400	105	100	7210	2320
PC char	60	95	35	430	90	245

¹Char - refere-se aos biocarvões, abreviatura de "*biochar*". AP char - aguapé; AVF - areia verde de fundição; FC - finos de carvão; FM char - farelo de mamona; PC char - pericarpo de coco verde.

De modo geral, a incorporação dos amenizantes ao solo NPQ apresenta efeitos positivos, aumentando a capacidade de sorção de Pb e Zn oriundos deste solo, bem como o pH (e.g.NPQ+AP) e CNA (em Tf). Possivelmente às características desse solo, como baixo pH, baixa CNA, baixa CTC e textura arenosa contribuíram para a ação dos amenizantes. Por outro lado, no solo NP a ação dos amenizantes foi pouco expressiva ou mesmo apresentou efeitos negativos como a remobilização dos metais Pb e Zn (AP e FM), além de Cu. Provavelmente estes resultados estão relacionados ao menor conteúdo de areia, maior conteúdo de argila e maior CTC comparativamente aos solos CR e NPQ. Dessa forma, a ação dos amenizantes é coibida, já que o solo NP apresenta intrínseca capacidade de sorção de metais. Nesse sentido, Kloss et al. (2014) observou que um solo classificado como Planossolo quando comparado a um Chernossolo, apresentou pH mais ácido, menor CTC e percentual de argila, o que implicou em maior redução na extratibilidade de metais (Al, Cd, Pb, Mn) sob a incorporação de biocarvão.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão descritas as conclusões mais relevantes do trabalho realizado nesta tese de doutorado.

A respeito do primeiro objetivo específico proposto, que consiste de analisar a síntese de biocarvões por pirólise lenta de biomassas, as principais conclusões foram as seguintes:

- Os rendimentos de produtos de pirólise (biocarvão, bio-óleo, biogás) dependeram do tipo de biomassa. No caso de biocarvões, o FM forneceu o maior rendimento (74,09 %), enquanto que gerou um conteúdo mínimo de compostos líquidos. Por outro lado, BC apresentou o maior rendimento de bio-óleo (40,97 %), enquanto a máxima produção de biogás foi encontrada com a pirólise de PC (20,48 %).
- A fração orgânica representou, geralmente, 30 % do conteúdo do bio-óleo, com os 70 % restantes referentes à fração aquosa. Além disso, o poder calorífico da fração orgânica das biomassas foi até 70 % do poder calorífico do óleo diesel, podendo competir como matéria-prima adequada para a produção de biocombustíveis.
- Na investigação da composição química do bio-óleo foram identificados mais de 160 compostos, sendo que os compostos variaram de acordo com o tipo de biomassa. Para AP, o composto mais abundante foi o 3-piridinol, fenóis foram predominantes no bio-óleo de PC e o FM apresentou maior concentração de ácidos graxos de cadeia longa. Por outro lado, BC e CE apresentaram certa similaridade com maior concentração de 1,2,6-hexanotriol como maior constituinte. Os constituintes do bio-óleo, e.g. fenóis, são considerados matérias-primas úteis para a indústria química.
- Considerando a produção de biocarvões para uso para usos energéticos, as biomassas PC, CE e BC seriam as melhores alternativas de matéria-prima devido ao baixo conteúdo de cinzas e alto poder calorífico.

O segundo objetivo proposto foi caracterizar subprodutos industriais e biocarvões por diferentes métodos estruturais e parâmetros físico-químicos, sobre o qual podemos inferir o seguinte:

- As diferentes técnicas instrumentais de caracterização dos biocarvões, RMN ^{13}C , DRIFT e análise elementar, se correlacionaram e permitiram um melhor entendimento das características físico-químicas dos produtos sólidos de pirólise. A partir destas análises constatou-se que todos os biocarvões apresentaram características desejáveis como periferia funcionalizada por grupos carboxílicos, fenólicos e estrutura aromática. Destaca-se o biocarvão AP, que apresentou maior concentração relativa de grupos fenólicos+carboxílicos. Por outro lado, os biocarvões PC, CE, BC seriam mais adequados para uso como condicionadores de solos devido a sua estabilidade e composição química, sendo que os mesmos apresentaram maior conteúdo de carbono fixo e elementar, com mais estruturas aromáticas, em relação aos biocarvões FM e AP, para os quais houve predominância de grupos alifáticos.
- Pela análise estrutural dos subprodutos industriais, por DRX e DRIFT e análise da composição de elementos majoritários, foi possível constatar que o FC apresenta estrutura amorfa, com estrutura aromática e grupos funcionais de superfície (e.g. C-O). Por outro lado, CCA e AVF são essencialmente inorgânicos, de acordo com o seu elevado teor percentual de Si, e ligações envolvendo Si. A CCA apresenta a cristobalita como mineral predominante em sua estrutura. A composição da AVF é essencialmente quartzo, com uma pequena fração de montmorilonita, mineral 2:1, de carga permanente negativa, importantes para sorção de metais catiônicos.
- Os biocarvões FM e AP apresentaram os maiores teores de COD em comparação com as outras amostras, o que se correlacionam com os seus valores de AF, AH e CTC.
- Os valores de CNA para todos os materiais estudados estiveram abaixo dos valores relatados para outros amenizantes alternativos de solo. Houve correlação entre a CNA e o valor de CTC ($R^2 = 0,70$). O FC apresentou a melhor ASE ($19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

- O biocarvão AP apresentou teor bastante elevado de K, sendo essencialmente disponível, o que poderia interferir com o equilíbrio das isotermas de sorção de metais. Além disso, os teores de Ca e Mg foram mais altos para AP, possivelmente relacionados com a sua maior capacidade de neutralização ácida e CTC. Por outro lado, os nutrientes minerais concentrados, principalmente potássio na composição do biocarvão AP, são promissores para a fertilização de solos.

Acerca do terceiro objetivo definido, que foi de realizar experimentos de sorção e dessorção e posterior modelização da sorção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, utilizando os subprodutos industriais e biocarvões afim de identificar os materiais com a maior capacidade sortiva, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- Os amenizantes apresentaram altos valores de K_d para os metais Cd, Cu, Pb e Zn, sendo que o subproduto industrial FC e o biocarvão AP apresentaram valores de K_d máximo chegando a ordem de 10^6 . As porcentagens de sorção de metais pelos diferentes amenizantes estiveram acima de 95%.
- O ajuste das isotermas de sorção geradas com o modelo de Freundlich mostrou que para a maioria das combinações material-metal os valores de N se apresentaram menores que 1, indicando elevada afinidade dos materiais pelos metais. Para CE-Cu e PC-Pb, os valores de N próximos de 1, com valores similares entre K_F e K_d , consistente com suas isotermas lineares. Para as combinações material-metal PC-Cu, AP-Cu, e AP-Pb, os valores de N foram maiores que 1, em acordo com suas isotermas classificadas como tipo S, que indica a ocorrência de competição, à baixa concentração de metais, entre os sítios da fase sólida e ligantes orgânicos em solução.
- O valor de K_F foi recalculado utilizando-se uma concentração de metal de relevância ambiental ($0,002 \text{ mmol L}^{-1}$ - biocarvões; $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ - subprodutos). Além disso, foi calculada um $K_{d,linear}$ para baixas concentrações do metal ($< 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$) a partir do ajuste das isotermas ao modelo linear. O $K_{d,Freundlich}$ e o $K_{d,linear}$ se correlacionaram ($R^2 = 0,90$ - biocarvões; $R^2 = 0,97$ - subprodutos) e descreveram satisfatoriamente a capacidade de sorção de biocarvões e subprodutos industriais,

permitindo a identificação de AP e PC, dentre os biocarvões, e do FC, dentre os subprodutos, como melhores sorventes para os metais avaliados.

- No estudo do mecanismo de sorção por troca iônica observou-se que para os biocarvões, com exceção do AP, ocorreu troca iônica pura, geralmente, para C_i de 1 mmol L^{-1} dos metais, para FC esse mecanismo foi predominante independente da C_i utilizada, enquanto que para CCA e AVF a sorção provavelmente ocorreu por mecanismos distintos a troca catiônica.
- Os valores de $K_{d,des}$ foram sistematicamente maiores que os valores de K_d correspondentes, excedendo 10^6 L kg^{-1} em muitos casos, com a maioria dos valores abaixo de 2 % de dessorção, confirmando que o processo de dessorção foi essencialmente irreversível.
- Na tentativa de prever os dados de dessorção a partir de dados de K_d de sorção, observou-se para as isotermas de Cd e Zn ($N < 1$) uma relação inversa entre o rendimento percentual da dessorção e os valores de K_d . Indicando, portanto, que em baixas concentrações iniciais de metais, a sorção ocorreu em sítios específicos, com baixa reversibilidade, já para concentrações elevadas, o metal pode ter sorvido em sítios com baixa afinidade e com alta reversibilidade. Por outro lado, os metais Pb e Cu, com valores de N próximo de 1, o percentual de dessorção se mostrou independente dos valores de K_d .

Em relação ao quarto objetivo, no qual se verificou a viabilidade do uso de materiais alternativos e biocarvões em misturas com solo poluído por espécies metálicas, as principais conclusões de enumeram abaixo:

- Independente da alta concentração total de metais nos solos oriundos da mineração desativada, os metais extraíveis em água apresentaram concentrações muito baixas, e o metal Cd foi excluído do estudo devido à sua concentração extremamente baixa nos lixiviados.
- Os amenizantes tiveram pouca ação na elevação do pH e CNA, isto porque alguns materiais apresentavam pH e CNA inferior aos solos estudados.

- Devido à alta concentração de COD nos biocarvões FM (1820 mg kg⁻¹) e AP (1470 mg kg⁻¹), e de modo intermediário PC, houve incremento de DOC nos lixiviados das misturas com estes biocarvões, o que provocou a lixiviação de metais extraíveis em água, especialmente para o caso do Cu.
- Dentre os amenizantes, o FC apresentou maior eficiência na retenção de metais para alguns casos (Zn - NP, NPQ, CR e Cu - CR, NP e Pb - CR, NPQ), devido ao seu alto valor de K_d , baixos valores de COD e pH básico.

Por fim, o quinto objetivo foi investigar variações de lixiviação de Cd, Cu, Pb e Zn com o tempo, por meio de experimentos de envelhecimento (*aging*), bem como a mudança nas propriedades físico-químicas dos materiais orgânicos, e as conclusões relevantes são a seguir resumidas:

- Com o envelhecimento do solo, baseado nos ciclos de secagem e reumedecimento, houve decréscimo de em torno de 70 % de COD dos lixiviados, o que permitiu o respectivo aumento nos valores de K_d (K_d (Cu) - FM e AP e K_d (Pb) - AP).
- Os valores de K_d se apresentam altos para os amenizantes (10^3 - 10^6 L kg⁻¹), com destaque para o material FC (10^4 - 10^6 L kg⁻¹). Sob o efeito do *aging*, o K_d permanece estável para alguns casos (e.g. FC - Cd, Cu, Pb, Zn), aumentando nos casos de elevação de pH e/ou diminuição de COD (e.g. AP - Cu, Pb) ou diminuindo com a queda no pH e/ou aumento do conteúdo de COD (e.g. AVF - Cu, Pb).
- A sorção de metais devido à incorporação de FC foi mais eficiente com o passar do tempo, onde, independentemente do tipo de metal ou solo estudado, a retenção de metais foi de 13 - 60 %.
- A remobilização de metais por FM, AP e PC é, geralmente, menor após o período de *aging*, já que parte do COD é lixiviado após a aplicação dos ciclos de secagem e reumedecimento.
- Com o envelhecimento dos solos, o biocarvão AP apresenta retenção de mais de 80 % dos metais Pb e Zn (CR, NPQ), o que pode ser atribuído, dependendo do caso, ao aumento dos valores de CNA e pH e

decréscimo de COD dos lixiviados das misturas contendo AP, bem como pela elevação do K_d de AP provocada pelo *aging*.

- As características dos solos influenciaram a ação dos amenizantes, especialmente com o efeito do envelhecimento, sendo que estes podem apresentar efeitos positivos, como aumento do pH, aumento da capacidade de sorção, ANC e efeito de remobilização de metais pouco significativo, principalmente quando incorporados a solos ácidos, arenosos, com baixa CNA e CTC, caso do solo NPQ. Embora, elevações sutis no pH do solo CR, com pH alcalino (8,0), proporcionaram acréscimos na sorção de Pb e Zn.
- Considerando os resultados dos estudos de sorção com amenizantes e a evolução das propriedades físico-químicas, se conclui que a efetividade dos demais amenizantes foi dependente da combinação metal+material+solo e ainda que os amenizantes são estáveis com respeito aos fatores ambientais, o que se traduziu em que o aumento da imobilização de espécies metálicas foi persistente com o tempo, com os casos de remobilização de metais apresentando menor intensidade ou mesmo reversão com o envelhecimento do solo, onde alguns amenizantes passaram a reter o metal ao invés de remobilizá-lo.

6 REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.; LIM, J.; ZHANG, M. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, 2013.
- AHMAD, M.; SOO, S. L.; DOU, X.; et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- ALLOWAY, B. . **Heavy metals in soils**. 2nd ed. ed. Glosgow: Blackie Academic, 1995.
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 2014.
- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.
- ANDRADE, M. G. DE; MELO, V. DE F.; SOUZA, L. C. DE P.; GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 1889–1897, 2009.
- ANGELO, L. C.; MANGRICH, A. S.; MANTOVANI, K. M.; SANTOS, S. S. Loading of VO^{2+} and Cu^{2+} to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 353–359, 2013.
- ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593–7, 2012.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial Engenharing Chemistry Research**, v. 42, p. 1619–1640, 2003.
- ANTONIADIS, V.; ALLOWAY, B. J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. **Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 117, n. 3, p. 515–21, 2002.
- APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 29–36, 2012.
- BANERJEE, S.; ADITYA, G.; SAHA, G. K. Household disposables as breeding habitats of dengue vectors: linking wastes and public health. **Waste Management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 1, p. 233–9, 2013.
- BARROS, Y. **Indicadores biológicos de qualidade de solos de área de mineração e processamento de chumbo, no município de Adrianópolis (PR)**. Curitiba: UFPR, 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008. .
- BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 158, n. 6, p. 2282–2287, 2010.

- BERGIER, I.; SALIS, S. M.; MIRANDA, C. H. B.; ORTEGA, E.; LUENGO, C. A. Biofuel production from water hyacinth in the Pantanal wetland. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 12, n. 1, p. 77–84, 2012.
- BOE. Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes. Boletín Oficial del Estado, 17 Julio 1991. , v. 170, p. 23725– 23730., 1991. Madrid: Boletín Oficial del Estado.
- BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 141–166, 2014.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87–102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
- BURT, R. **Soil survey laboratory methods manual, Investigations**. N° 42, 4.0 ed. Washington: Natural Resources Conservation Service, USDA, 2004.
- BUSCHLE, B. N.; PALMEIRO, J. K.; SADE, Y. B.; et al. Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 6, p. 1865–1874, 2010.
- CEN/TS. CEN/TS 14429 Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition. European Committee for Standardization, Brussels. , 2006.
- CEN/TS 15364. **Characterisation of waste. Leaching behaviour test. Acid and basic neutralisation capacity test. European Committee of Standardization**. Brussels, 2006.
- CETESB. Relação de área contaminadas. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/texto-explicativo1.pdf>>. Acesso em: 3/4/2016.
- CHAPMAN, H. D. **Cation-Exchange Capacity**. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1965.
- CHRISTENSEN, J. B.; BOTMA, J. J.; CHRISTENSEN, T. H. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation MODELS (WHAM AND MINTEQA2). **Water research**, v. 33, p. 3231–3238, 1999.
- CHRISTENSEN, J. B.; CHRISTENSEN, T. H. Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in Polluted Groundwater: A Comparison of Approaches Using Resin Exchange, Aquifer Material Sorption, and Computer Speciation Models (WHAM and MINTEQA2). **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 21, p. 3857–3863, 1999.
- COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. **Engineering Geology**, v. 85, n. 1-2, p. 19–25, 2006.
- CONAMA 420. **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas**. Brasil, 2009.
- CONESA, H. M.; EVANGELOU, M. W. H.; ROBINSON, B. H.; SCHULIN, R. A Critical view of current state of phytotechnologies to remediate Soils: Still a promising tool? **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1–10, 2012.
- DA CUNHA, J. A. Pirólise do bagaço da cana-de-açúcar: efeito do tratamento de hidrólise e da atmosfera de reação. 2007. 57f. Dissertação (Mestrado em

- Química Inorgânica)- Instituto de Química - UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- DEGRYSE, F.; SMOLDERS, E.; PARKER, D. R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review. **European Journal of Soil Science**, v. 60, n. 4, p. 590–612, 2009.
- DERMONT, G.; BERGERON, M.; MERCIER, G.; RICHER-LAFLÈCH, M. Metal-Contaminated Soils: Remediation Practices and Treatment Technologies. **Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.**, v. 12, n. July, p. 188–209, 2008.
- DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.
- ESSINGTON, M. **Soil and water chemistry: An integrative approach**. London: CRC Press LLC, 2004.
- ETTLER, V. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. **Applied Geochemistry**, v. 64, p. 56–74, 2016.
- FARRELL, M.; JONES, D. L. Heavy metal contamination of a mixed waste compost: metal speciation and fate. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4423–4432, 2009.
- FARRELL, M.; RANGOTT, G.; KRULL, E. Difficulties in using soil-based methods to assess plant availability of potentially toxic elements in biochars and their feedstocks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 29–36, 2013.
- FÉLIX, O. I.; CSAVINA, J.; FIELD, J.; et al. Use of lead isotopes to identify sources of metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosol from mining operations. **Chemosphere**, v. 122, p. 219–226, 2015.
- FERNANDES, F. R. C.; BERTOLINO, L. C.; EGLER, S. G. **Projeto Santo Amaro - BA: aglutinando idéias, construindo soluções - Diagnósticos**. 2^o ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2012.
- FERRARO, R. M.; NANNI, A. Effect of off-white rice husk ash on strength, porosity, conductivity and corrosion resistance of white concrete. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 220–225, 2012.
- FERREIRA, G. C. DOS S.; DOMINGUES, L. G. F.; TEIXEIRA, I.; PIRES, M. S. G. Viabilidade técnica e ambiental de misturas de solo com areia descartada de fundição. **Transportes**, v. 2, p. 62–69, 2014.
- FIGUEIREDO, M.; ROMEIRO, G.; DAVILA, L. A.; DAMASCENO, R. N.; FRANCO, A. P. The isolation of pyrolysis oil from castor seeds via a Low Temperature Conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil–diesel blend. **Fuel**, v. 88, p. 2193–2198, 2009.
- FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; et al. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 1, p. 132–140, 2006.
- FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA. Cádmio e seus compostos. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio.pdf>>. Acesso em: 31/7/2015a.
- FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA. Cobre. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cobre.pdf>>. Acesso em: 31/7/2015b.
- FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA. Chumbo e seus compostos. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/chumbo.pdf>>. Acesso em: 14/8/2015c.

- FIT - FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA. Zinco. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Zinco.pdf>>. Acesso em: 31/7/2015d.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Journal of American Chemical Society**, v. 61, p. 2–28, 1939.
- FRTR. Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3_2.pdf>. Acesso em: 1/1/2013.
- GERSON, A. R.; ANASTASIO, C.; CROWE, S.; et al. Frontiers in assessing the role of chemical speciation and natural attenuation on the bioavailability of contaminants in the terrestrial environment. In: A. Hartemink; A. McBratney; R. Naidu (Orgs.); **Developments in Soil Science**. 32^o ed, p.99–136, 2008. Elsevier.
- GILES, C.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.
- GONÇALVES, F.; RUIZ, H.; NOGUEIRA, C. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation. **Fuel**, v. 131, p. 66–76, 2014.
- GONZÁLEZ-NÚÑEZ, R.; ALBA, M.; ORTA, M. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials–Part I: Characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials. **Chemosphere**, v. 85, p. 1511–1517, 2011.
- GUO, G.; ZHOU, Q.; MA, L. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 116, p. 513–528, 2006.
- HAN, Y.; BOATENG, A. A; QI, P. X.; LIMA, I. M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of environmental management**, v. 118, p. 196–204, 2013.
- HARUN, M. Y.; DAYANG RADIAH, A. B.; ZAINAL ABIDIN, Z.; YUNUS, R. Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5193–5199, 2011.
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3-4, p. 225–243, 2001.
- HOODA, P. S. (ORG.). **Trace elements in soils**. 1^a ed. Wiltshire: Wiley, 2010.
- HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus L.*). **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 196–204, 2013a.
- HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1450–7, 2013b.
- HOUBEN, D.; PIRCAR, J.; SONNET, P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 123, p. 87–94, 2012.
- IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/shared/iba_2014_pt.pdf>. .
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. Pesquisa

mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, v. 27, n. 10, p. 1–85, 2014. Rio de Janeiro.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Aço Brasil Informa. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/siderurgiaemfoco/Aco_Brasil_Informa_Dez14.pdf>. Acesso em: 2/2/2015.

INYANG, M.; GAO, B.; DING, W.; et al. Enhanced Lead Sorption by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugarcane Bagasse. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 12, p. 1950–1956, 2011.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 50–6, 2012.

ISAHAK, W.; HISHAM, M.; YARMO, M.; TAUFIQ-YAP, Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5910–5923, 2012.

ISO/TS 21268-1. International Organization for Standardization. Soil quality — Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l/kg dry matter. , 2007.

ISO/TS 21268-3 - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Soil quality — Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials Part 3: Up-flow percolation test. , 2007.

JANOS, P.; SYPECKA, J.; MLCKOVSKA, P.; KURAN, P.; PILAROVA, V. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite). **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 3, p. 322–329, 2007.

KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; REYES, O.; SOLIÑO, M. Molecular characterization of Ulex europaeus biochar obtained from laboratory heat treatment experiments – A pyrolysis–GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 205–212, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3rd ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 2001.

KANAUJIA, P.; SHARMA, Y.; GARG, M. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, 2014.

KENNEDY, S. K.; WALKER, W.; FORSLUND, B. Speciation and characterization of heavy metal-contaminated soils using computer- controlled scanning electron microscopy. **Environ. Forensics**, v. 3(2), p. 131–146, 2002.

KHANMIRZAEI, A. Fate of cadmium in calcareous soils under salinity conditions. In: K. E.; V. A (Orgs.); **Bio-geo interactions in metal-contaminated soils**. p.261–272, 2012. Berlin: Springer.

KHOKHOTVA, O.; WAARA, S. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p. 689–96, 2010.

KIM, K. H.; KIM, J.; CHO, T.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158–162, 2012.

KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; OBURGER, E.; et al. Trace element concentrations in leachates and mustard plant tissue (*Sinapis alba* L.) after

- biochar application to temperate soils. **Science of the Total Environment**, v. 481, n. 1, p. 498–508, 2014.
- KOŁODYŃSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J. J.; et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 295–305, 2012.
- KRAMER, R. W.; KUJAWINSKI, E. B.; HATCHER, P. G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 3387–3395, 2004.
- KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. **Waste Management**, v. 28, p. 215–225, 2008.
- KWAPINSKI, W.; BYRNE, C. M. P.; KRYACHKO, E.; et al. Biochar from Biomass and Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, p. 177–189, 2010.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.
- LANTEIGNE, S.; SCHINDLER, M.; MCDONALD, A. Distribution of metals and metalloids in smelter-derived particulate matter in soils and mineralogical insights into their retention and release in a low-T environment. **The Canadian Mineralogist**, v. 52, p. 453–471, 2014.
- LEE, T.; BENSONB, C. H.; EYKHOLT, G. R. Waste green sands as reactive media for groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE). **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 25–36, 2004.
- LEE, T.; PARK, J.; LEE, J.-H. Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 571–81, 2004.
- LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143–144, 2007.
- LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; et al. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 1812–1836, 2011.
- LIMA, R. L. S.; SEVERINO, L. S.; SAMPAIO, L. R.; et al. Blends of castor meal and castor husks for optimized use as organic fertilizer. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 364–368, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669010002918>>. Acesso em: 29/12/2014.
- LINDSAY, L. W. **Chemical Equilibria in Soils**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- MANTILLA, S. V.; GAUTHIER-MARADEI, P.; GIL, P. Á.; CÁRDENAS, S. T. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 284–294, 2014.
- MAŠEK, O.; BUDARIN, V.; GRONNOW, M.; et al. Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 41–48, 2013.
- MASTO, R. E.; KUMAR, S.; ROUT, T. K.; et al. Biochar from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) and its impact on soil biological activity. **Catena**, v. 111, p. 64–71, 2013.
- MCBEATH, A.; SMERNIK, R.; KRULL, E.; LEHMANN, J. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121–129, 2014.
- MCKENDRY, P. Energy Production from Biomass (part 1): Overview of

- Biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.
- MELLIGAN, F.; DUSSAN, K.; AUCCAISE, R.; et al. Characterisation of the products from pyrolysis of residues after acid hydrolysis of *Miscanthus*. **Bioresource technology**, v. 108, p. 258–63, 2012.
- MIRETZKY, P.; FERNANDEZ-CIRELLI, A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 121–133, 2008.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Material B137**, v. 137, p. 762–811, 2006.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; BRICKA, M.; et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 310, n. 1, p. 57–73, 2007.
- MOON, D. H.; PARK, J.; CHANG, Y. Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar. **Environmental Science Pollution Research**, v. 20, p. 8464–8471, 2013.
- MOPOUNG, S. Surface Image of Charcoal and Activated Charcoal from Banana Peel. **Journal of Microscopy Society of Thailand**, v. 22, p. 15–19, 2008.
- MUELLER, G.; GASTNER, M. The “Karbonat-Bombe”, a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. **Neues Jahrb. Mineral. Monatsh**, v. 10, p. 466–469, 1971.
- NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S.; DAS, S. K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2–3, p. 1254–64, 2009.
- NOVAK, J.; BUSSCHER, W.; LAIRD, D. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plain soil. **Soil Science**, v.174, n. 2, p. 105–112, 2009.
- NOVOTNY, E. H.; DE AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; et al. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 400–405, 2007.
- O'DAY, P. A.; VLASSOPOULOS, D. Mineral-based amendments for remediation. **Elements**, v. 6, p. 375–381, 2010.
- OECD. OECD Guideline 106. Guideline for the testing of chemicals: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. , 2000.
- ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1319–1324, 2010.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 2304–2318, 2007.
- PARK, J. H.; CHOPPALA, G. K.; BOLAN, N. S.; CHUNG, J. W.; CHUASAVATHI, T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant Soil**, v. 348, p. 439–451, 2011.
- PELLERA, F.-M.; GIANNIS, A.; KALDERIS, D.; et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. **Journal of environmental management**, v. 96, n. 1, p. 35–42, 2012.
- PÉREZ-ESTEBAN, J.; ESCOLÁSTICO, C.; MASAGUER, A.; VARGAS, C.; MOLINER, A. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. **Chemosphere**, v. 103, p.

164–171, 2013.

QUIRINO, W. F. **Características de briquetes de carvão vegetal e seu comportamento na combustão. 1991.80f. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.**

REGMI, P.; GARCIA MOSCOSO, J. L.; KUMAR, S.; et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of Environmental Management**, v. 109, p. 61–9, 2012.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 3, p. 556–562, 1994.

ROIG, M.; VIDAL, M.; RAURET, G.; RIGOL, A. Prediction of Radionuclide Aging in Soils from the Chernobyl and Mediterranean Areas. **Journal of Environment Quality**, v. 36, p. 943, 2007.

RÖMKENS, P. . F. A. . M.; DOLFING, J. . Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n. 3, p. 363–369, 1998.

SASTRE, J. .; HERNÁNDEZ, E. .; RODRIGUEZ, B.; et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. **Science of Total Environment**, v. 329, p. 261–281, 2004.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption e desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 322–339, 2006.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Sorption – desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. **Environment International**, v. 33, p. 246–256, 2007.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental science & technology**, v. 34, p. 1125–1131, 2000.

SCHWAB, P.; ZHU, D.; BANKS, M. K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2935–41, 2007.

SHAHEEN, S. M.; EISSA, F. I.; GHANEM, K. M.; GAMAL EL-DIN, H. M.; AL ANANY, F. S. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 514–521, 2013.

SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J. Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im) mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 319–326, 2015. Elsevier B.V.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1469–1482, 2004.

SIDDIQUE, R.; KAUR, G.; RAJOR, A. Waste foundry sand and its leachate characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1027–1036, 2010.

SILVA, J. C. J. S.; CIMINELLI, V. S. T. Tratamiento de las muestras de agua, suelos y sedimentos para determinación de arsénico. In: M. I. Litter; M. A. Armienta (Orgs.); **IBEROARSEN Metodologías Analíticas para la**

- Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos.** 1^o ed, p.242, 2009. Argentina: CYTED.
- SILVA, R.; CASILLI, A.; SAMPAIO, A.; et al. The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 152–159, 2014.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos.** 7^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SILVETTI, M.; CASTALDI, P.; HOLM, P. E.; DEIANA, S.; LOMBI, E. Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions. **Geoderma**, v. 214-215, p. 204–212, 2014.
- SIPILÄ, K.; KUOPPALA, E.; FAGERNÄS, L.; OASMAA, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. **Biomass Bioenergy**, v. 14, p. 103–113, 1998.
- SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry.** Segunda ed. San Diego, California.: Academic Press, 2003.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** Second ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257–67, 2006.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I.; MISHRA, I. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 370–379, 2009.
- SRIVASTAVA, V.; MALL, I.; MISHRA, I. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, p. 172–184, 2008.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry.** New York: Wiley, 1982.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- TAPIA, Y.; CALA, V.; EYMAR, E.; et al. Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5437–43, 2010.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.
- THOMAS, G. W. **Methods of Soil Analysis. Chemical and Microbial Properties.** 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986.
- TIPPING, E.; RIEUWERTS, J.; PAN, G.; et al. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. **Environmental Pollution**, v. 125, n. 2, p. 213–225, 2003.
- TONG, X.; XU, R. Removal of Cu(II) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 25, n. 4, p. 652–8, 2013.
- TRAKAL, L.; KOMÁREK, M.; SZÁKOVÁ, J. Biochar application to metal-

- contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single-and multi-element sorption experiment. **Plant Soil Environmental**, v. 2011, n. 8, p. 372–380, 2011.
- TRAKAL, L.; SIGUT, R.; SILLEROVÁ, H.; FATURÍKOVÁ, D.; MICHAEL KOMÁREK. Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 43–52, 2014.
- U.S.EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Washington, DC, 1996.
- U.S.EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Regional Screening Levels. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/index.html>>. Acesso em: 20/5/2015.
- UCHIMIYA, M.; BANNON, D. I.; WARTELLE, L. H.; LIMA, I. M.; KLASSON, K. T. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5035–5044, 2012.
- UCHIMIYA, M.; CHANG, S.; KLASSON, K. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 432–441, 2011.
- UMEDA, J.; KONDOH, K. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 539–544, 2010.
- VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endo thermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, p. 232–242, 2010.
- VENEGAS, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 190–8, 2015.
- WAGNER, A. **Biochar as a soil amendment for the immobilization of copper, zinc, cadmium and lead on former sewage fields**. Berlin: TU, 2014.111f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Planejamento e Construção do Meio Ambiente, Universidade Técnica de Berlim, Berlin, 2014.
- WALKER, D. J.; CLEMENTE, R.; ROIG, A.; BERNAL, M. P. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. **Environmental Pollution**, v. 122, p. 303–312, 2002.
- WANG, S.; WANG, Q.; JIANG, X.; HAN, X.; JI, H. Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed. **Energy Conversion and Management**, v. 68, p. 273–280, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890413000344>>. .
- WRIGHT, M. M.; DAUGAARD, D. E.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C. Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels. **Fuel**, v. 89, p. S2–S10, 2010.
- WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 268–276, 2012.
- WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources , Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. 1–20, 2011.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of

hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162–171, 2014.

YOUNG, S. D.; TYE, A.; CARSTENSEN, A.; RESENDE, L.; CROUT, N. Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. **European Journal of Soil Science**, v. 51, p. 129–136, 2000.

ZHANG, F.; WANG, X.; YIN, D.; et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 68–73, 2015.

ZMORA-NAHUM, S.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Physico-chemical properties of commercial compost varying in their source materials and country of origin. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, p. 1263–1276, 2007.

ANEXO 1. INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

Relação de disciplinas

Disciplinas cursadas	Carga Horária	Créditos	Período de realização	Conceito
CQ 824 Métodos Eletroquímicos de Análise	60h	4	1º SEM. 2011	C
CQ 782 Tópicos Especiais III (Preparação de amostras para a cromatografia Analítica)	60h	4	1º SEM. 2011	B
CQ 827 Química Analítica Avançada	60h	4	1º SEM. 2012	C
CQ 830 Métodos Espectroscópicos I	60h	4	1º SEM. 2012	C
CQ 736 Tópicos Especiais em Química II - Turma G - (Tópicos em Coloides e Química de Superfícies)	60h	4	2º SEM. 2012	B
CQ 794 Seminários C	15h	1	2º SEM. 2012	A
CQ 822 Química Ambiental	60h	4	2º SEM. 2012	A
CQ 832 Química Inorgânica Avançada	60h	4	1º SEM. 2014	C
CQ 795 Seminários D	15h	1	1º SEM. 2014	B
SCO733 Poluição dos Sistemas Costeiros e Oceânicos	105h	4	2º SEM. 2014	A
CQ 821 Calibração Multivariada em Química Analítica	60h	4	2º SEM. 2014	C
CQ 781 Práticas de Docência	30h	1	2º SEM. 2014	A
Soma dos créditos cursados			39	

ANEXO 2. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Relação de Publicações

a) Artigos

1. MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acácia mearnsii*. Rev. Virtual Quim. 2014, 6 (1), 2-15. Data de publicação na Web: 17 de julho de 2013.
2. DOUMER, M.E.; ARÍZAGA, G.G.C.; DA SILVA, D.A.; YAMAMOTO, C.; NOVOTNY, E.H.; SANTOS, J.M.; DOS SANTOS, L.O.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.; DE ANDRADE, J.B.; MANGRICH, A.S. Slow pyrolysis of diferente Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 113, 434-443, 2015.
3. DOUMER, M.E.; RIGOL, A.; VIDAL, M.; MANGRICH, A.S. Removal of Cd, Cu, Pb and Zn from aqueous solutions by biochars. Environmental Science Pollution Research, 22, 1-9, 2015.
4. MARTINS, C.C.; DOUMER, M.E.; GALLICE, W.C.; CABRAL, A.C.; DAUNER, A.L.; CARDOSO, F.D.; DOLCI, N.N.; CAMARGO, L.M.; FERREIRA, P.A.L.; FIGUEIRA, R.C.L.; MANGRICH, A.S. Coupling spectroscopic and chromatographic techniques in the evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary. Environmental Pollution, 205, 403-414, 2015.
5. DOUMER, M.E.; ABATE, G.; MESSERSCHMIDT, Y; ASSIS, L.M.; MARTINAZZO, R.; SILVEIRA, C.A.P. Efeito da ativação química nas propriedades de superfície de xisto retornado. Química Nova, 39, 431-436, 2016.

6. ARÍZAGA, G. G. C.; DOUMER, M.E., LUCIO, G.A.; SALAZAR, S.G.; MANGRICH, A.S.; HUERTA, A.G. Spectroscopic study of sediments from Chapala lake in Western Mexico. *Journal of Applied Spectroscopy*, 83, 1-8, 2016.

b) Capítulo de livro

1. MANGRICH, A.S.; CARDOSO, E.M. DA C.; DOUMER, M.E.; ROMÃO, L.; VIDAL, M.; RIGOL, A.; NOVOTNY, E.H. Improving the water holding capacity of soils of Northeast Brazil by biochar augmentation. In: *Water Challenges and Solutions on a Global Scale*. 2015, v.1.

c) Resumos em Congressos

- 1 DOUMER, M.E.; KARAM, B.C.D.; ASSIS, L.M.; PEREIRA, B.F.; ABATE, G.; MESSERSCHMIDT, I.; SILVEIRA, C.A.P. Retenção de azul de metileno em xisto retortado sob tratamento térmico em forno de micro-ondas. In: VI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL - VI ENQAmb, 2012, Londrina. Anais...Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2012, 1CD.
2. DOUMER, M.E.; ANGELLO, L. C.; FERREIRA, A. R.; YAMAMOTO, C.; MANGRICH, A.S. Biochar revestido com sílica obtida de cinzas de casca de arroz usado como sorvente de Cr (VI). In: XIX ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2012, Tubarão. Anais...Tubarão, Unisul, 2012, 1CD.
3. ANGELLO, L. C.; MANTOVANI, K.M.; DOUMER, M.E.; MANGRICH, A.S. Oxidação/nitração de finos de carvão para produção de biochar. In: XIX ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2012, Tubarão. Anais...Tubarão, Unisul, 2012, 1CD.
4. DOUMER, M. E., SILVA, D. A., YAMAMOTO, C., NOVOTNY, E., ANDRADE, J. B., MANGRICH, A. S. Waste biomass to biochar and bio-oil: conversion of various biomass materials by slow pyrolysis. In: 14th

EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, 2013, Barcelona. 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, 2013.

5. ANGELLO, L. C., DOUMER, M. E., MANGRICH, A. S. Influência da concentração do HNO_3 sobre as propriedades estruturais adsorptivas de finos de carvão vegetal funcionalizados. In: X EBSH Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2013, Goiânia. X EBSH Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. 2013.
6. MANGRICH, A.S.; DOUMER, M.E.; ROMÃO, L.P.C; RIGOL, A.; VIDAL, M. Reducing the Brazil's Northeast drought effects in soils through the use of charcoal and biochar amendments. In: 248th ACS National Meeting and Exposition, 2014.
7. CARDOSO, E.M. DA C.; DOUMER, M.E.; SCHULTZ, J.; ROMÃO, L.P.C; MANGRICH, A.S. Uso de biochars na retenção de água de solo do nordeste brasileiro: Tecnologia para o melhor aproveitamento da transposição das águas do rio São Francisco. In: VII Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014.
8. DOUMER, M.E.; GALLICE, W.C.; MARTINS, C.C.; MANGRICH, A.S. Perspectiva para avaliação da qualidade ambiental na Baía de Paranaguá pela aplicação das técnicas de NIR e EPR em sedimentos marinhos. In: VII Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014.
9. DOUMER, M.E.; VENEGAS, A.; MANGRICH, A.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Assessment of the efficiency of biochars to remediate metal contaminated waters and soils. In: 13th International Conference the Biogeochemistry of Trace Elements, 2015.